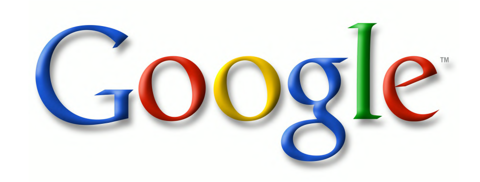
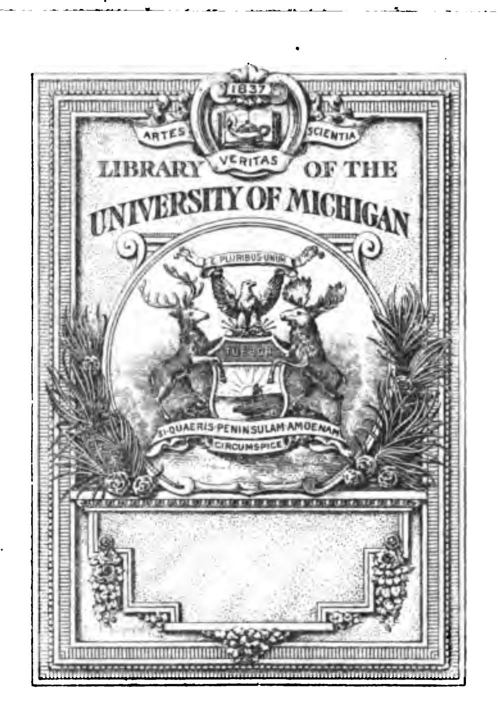
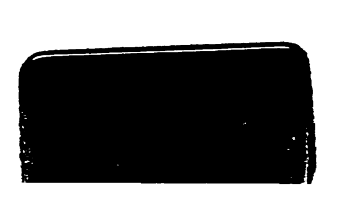



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1873.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXX.

PARIS,

LIBRAIRIE DE G. MASSON,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1873

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES GAZ DU SANG.

EXPÉRIENCES PHYSIOLOGIQUES SUR LES CIRCONSTANCES QUI EN FONT VARIER LA PROPORTION DANS LE SYSTÈME ARTÉRIEL;

PAR M. LE Dr MATHIEU, Médecin-Major, Professeur agrégé au Val-de-Grâce, et M. V. URBAIN, Ingénieur des Arts et Manufactures, Répétiteur à l'École Centrale.

LABORATOIRE DE L'ÉCOLE CENTRALE.

La nature et la quantité des gaz contenus dans le sang des animaux présentent un haut intérêt ; cette étude cependant est toute récente.

En 1836, Magnus (1) recueillait ces gaz et constatait que le sang artériel est riche en oxygène, le sang veineux en acide carbonique. Cette expérience réduisait le phénomène de la respiration à un échange gazeux, localisait les combustions organiques dans l'intimité des tissus, et ouvrait une voie nouvelle aux recherches physiologiques.

Mais, tandis qu'en Allemagne MM. Lothar-Meyer, Setchenow, Schœffer, etc. (2), s'appliquaient à déterminer

---

(1) MAGNUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 169; 1837.

(2) Ces travaux sont résumés dans un Mémoire de Ludwig: *Uber Blutgase....*; Wien, 1865.

la quantité absolue des gaz contenus dans le sang artériel, en France on se préoccupait particulièrement des circonstances qui influent sur la proportion de ces gaz mis en circulation.

Les causes qui font varier la quantité de gaz dans le *sang veineux* ont été étudiées, d'une manière spéciale, par M. Cl. Bernard (1). Aujourd'hui on admet des variations qui dépendent, soit de l'origine de la veine dont on analyse le contenu, soit de l'état d'activité ou de repos de l'organe d'où elle émane. Les chiffres d'oxygène fournis par ces analyses donnent en quelque sorte la mesure de l'intensité des combustions qui se produisent, à un moment donné, dans chaque appareil.

Les circonstances qui modifient la proportion des gaz contenus dans le *sang artériel* n'ont pas été étudiées aussi méthodiquement. On croit assez généralement que le sang, dans le conflit respiratoire, se charge d'une quantité à peu près égale de gaz pour une même espèce zoologique ; du moins les auteurs qui adoptent des moyennes l'admettent implicitement.

Si l'on compare cependant les chiffres, empruntés à différentes sources, donnant la composition des gaz du sang artériel, chez le chien par exemple, on voit combien il faut être réservé sur cette question. Les différences entre les nombres relatés sont considérables, notamment pour les quantités d'oxygène ; or un changement dans le degré d'oxygénation du sang des artères ne peut rester sans influence sur l'intensité des combustions intimes. Il nous a donc semblé utile de rechercher quelles pouvaient être les causes de ces variations.

Nous croyons avoir démontré que ces différences doivent être attribuées aux influences multiples que subissent les

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les liquides de l'organisme*, t. I, p. 367 ; 1866.

animaux, qu'ainsi la proportion d'oxygène absorbée par la respiration est variable, non-seulement avec la race et l'âge des individus, mais encore avec la température ambiante, la pression atmosphérique, la chaleur propre de l'animal, son état de jeûne ou de digestion, le travail musculaire, le sommeil, etc.

Ce Mémoire se compose de deux parties. Dans la première, après avoir décrit l'appareil employé, nous étudions : 1° l'influence des saignées répétées sur la quantité de gaz que peut renfermer le sang artériel ; 2° les différences dépendant du vaisseau auquel on s'adresse ; 3° l'influence de la température extérieure ; 4° celle de la pression atmosphérique.

La seconde partie comprendra l'examen des influences de la température propre de l'animal, du travail musculaire, du sommeil chloroformique, de la digestion, de l'alimentation et des conditions individuelles.

Description de l'appareil.

L'appareil qui nous a servi pour faire l'extraction des gaz du sang se compose de trois parties :

1° Un tube à lancette dont l'extrémité effilée est introduite dans le vaisseau de l'animal, pour prendre directement le sang à analyser ;

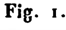
2° Un tube mensurateur, au moyen duquel on détermine le volume du sang sur lequel on opère ;

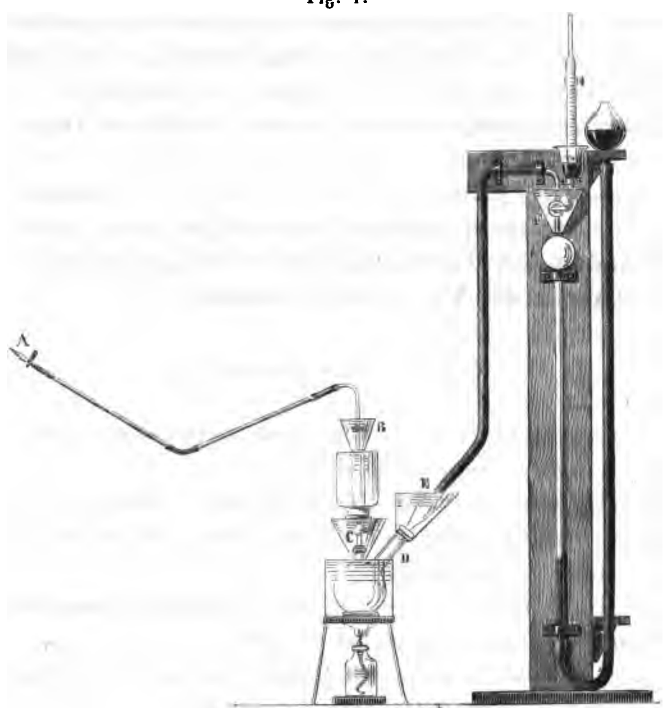
3° Un ballon dans lequel tombe le sang, une fois mesuré, et où s'effectue la séparation des gaz.

Deux robinets séparent ces trois parties ou les font communiquer à volonté. Enfin le ballon est relié à une machine pneumatique à mercure, dont les robinets sont maintenus sous l'eau à l'aide d'un entonnoir F (*fig.* 1) ; cette pompe permet de faire le vide dans tout l'appareil et de recueillir les gaz qui se dégagent du sang.

Tel est l'ensemble ; voyons les détails et la façon d'opérer.

1° Le tube à lancette AB est destiné à conduire le sang, à l'abri du contact de l'air, du vaisseau au réservoir mensurateur ; son diamètre intérieur est de 2 millimètres ; deux brisures réunies par des tubes de caoutchouc lui donnent de la flexibilité. Son bout libre et effilé s'intro-


Fig. 1.



duit dans le vaisseau ; le robinet B, placé à l'autre extrémité, clôt l'espace où se fait le vide. Il y a donc nécessité de remplir ce tube d'un liquide privé de gaz : on y arrive en aspirant de l'eau bouillie dans cette portion de l'appareil ; une pince placée près de la lancette s'oppose à son issue spontanée.

2° Le tube mensurateur BC, d'une capacité connue, permet de prendre chaque fois et très-exactement une quantité déterminée de sang ; il communique avec le tube à lancette durant la prise de sang. Dès que le mensurateur est plein, on ferme le robinet supérieur B, et on établit la communication avec le ballon d'analyse en ouvrant le robinet inférieur C, qui reste ouvert tout le temps de l'extraction des gaz. Un cylindre de verre entoure ce tube et peut recevoir de l'eau chaude, car il est indispensable, à la fin de l'opération, de chauffer cette partie de l'appareil.

3° Le ballon d'analyse a deux tubulures, C et D, qui le relient, l'une au tube mensurateur, l'autre à la machine pneumatique. Avant d'y recevoir le sang, on le chauffe au bain-marie, et, pendant le temps que dure l'extraction, on le maintient à une température de 60 degrés environ.

Nous signalerons quelques dispositions spéciales, nécessaires pour éviter les inconvénients bien connus de ceux qui ont pratiqué ces sortes d'analyses. Ces inconvénients sont : les rentrées d'air, la distillation de la partie aqueuse du sang, l'émulsion du liquide et son passage dans l'éprouvette où l'on a recueilli les gaz.

Pour éviter les rentrées d'air, trois entonnoirs, B, C et D, tiennent sous l'eau les robinets graissés et les bouchons de caoutchouc. Pour s'opposer à la distillation de l'eau, une ampoule de verre E existe à l'union du ballon et du tube EF de la machine pneumatique. Cette ampoule, plongeant dans l'eau froide, facilite la condensation de la vapeur d'eau qui s'échappe avec les gaz. Enfin, pour empêcher que le sang ne s'émulsionne et ne soit entraîné par les gaz, on le mélange de son poids d'eau bouillie et l'on interpose deux toiles métalliques dans le col du ballon, au-dessous de l'ampoule E.

Le procédé d'aspiration directe du sang par l'appareil même a une supériorité réelle : il met à l'abri de l'ab-

sorption de l'oxygène de l'air par le liquide sanguin; mais il implique la nécessité d'amorcer le tube à lancette avec un liquide privé de gaz. A cet effet, nous employons de l'eau bouillante, refroidie brusquement au moment de s'en servir, par immersion du vase qui la renferme, dans l'eau froide. Le tube à lancette en est rempli avant l'aspiration du sang; après cette opération, on en introduit également dans les tubes mensurateur et aspirateur. Cette manière de procéder a un double avantage : le sang est dilué de son poids d'eau, ce qui rend l'extraction des gaz plus régulière; puis le tube mensurateur est nettoyé, ce qui permet de répéter de nouvelles analyses dans de bonnes conditions sans s'astreindre à démonter l'appareil.

L'emploi de l'eau bouillie introduit cependant une cause d'erreur dans les analyses. Après plusieurs minutes d'ébullition, l'eau retient encore de $0^{cc},75$ à $1^{cc},25$ d'azote pour 100 du liquide (¹). Pour remédier à cet inconvénient, il suffit de corriger le chiffre d'azote obtenu, en tenant compte de la quantité d'eau introduite dans le tube BC, de capacité connue. D'ailleurs, une ébullition suffisamment prolongée élimine toute trace d'oxygène; ce gaz n'apparaît pas encore dans l'eau bouillie après dix minutes de conservation à l'air. L'emploi de cette eau est donc sans influence sur les chiffres d'oxygène; c'était le point important pour des expériences comparatives.

On doit noter aussi que le vide obtenu par la machine pneumatique à mercure n'est pas absolu, mais on peut facilement écarter cette nouvelle cause d'erreur, en ayant soin, avant l'introduction du sang, de laver largement l'appareil avec de la vapeur d'eau. Il suffit pour cela d'in-

(¹) Nous avons vérifié le fait par la pompe à mercure; il est confirmé par les *Recherches* de Grove *sur l'ébullition*. — *Physique moléculaire*, par M. l'abbé Moigno, p. 147.

troduire un peu d'eau dans le ballon et de le chauffer pendant qu'on fait le vide.

Lors de nos premiers essais, craignant la coagulation très-rapide du sang de chien, nous avions employé de l'eau contenant des sels. Les inconvénients qui résultent de leur présence nous y ont fait renoncer : une dissolution de potasse au $\frac{1}{1000}$ abaisse notablement le chiffre de l'acide carbonique libre. Une solution de sulfate de soude entraîne une diminution très-marquée des chiffres d'oxygène; M. Cl. Bernard (1) a vu le même fait résulter de l'emploi du carbonate de soude. Il en est encore de même si l'on fait agir sur le sang un acide, l'acide tartrique par exemple : la moitié environ de l'oxygène ne se dégage plus sous l'influence du vide. Aussi, dans les analyses successives pratiquées sans démonter l'appareil, avons-nous négligé de doser l'acide carbonique combiné, la présence d'un acide devant rendre inexacts les résultats ultérieurs.

Enfin nous avons comparé les deux procédés d'analyse des gaz du sang par le vide et par l'oxyde de carbone. Les chiffres d'oxygène obtenus dans les deux cas sont sensiblement égaux, mais le procédé de M. Cl. Bernard ne donne que ce gaz; la machine pneumatique donne non-seulement la quantité d'oxygène, mais les proportions d'azote et d'acide carbonique. Il y a donc lieu de préférer ce mode d'analyse, car souvent la détermination de la quantité d'acide carbonique dissous dans le sang présente autant d'intérêt que le chiffre d'oxygène.

I. — Influence des saignées sur les gaz du sang artériel.

Pour rendre les recherches plus rapides, souvent nous avons pratiqué plusieurs saignées le même jour, au même

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les Liquides de l'organisme*, t. I, p. 377.

animal, en faisant varier les conditions dans lesquelles il vivait. Cette manière de procéder donne plus de netteté à la démonstration et écarte les chances d'erreur liées aux différences individuelles.

La répétition des saignées cependant n'est pas exempte d'inconvénients. Les pertes de sang que subissent les animaux diminuent le nombre des globules rouges, précipitent les mouvements du cœur et ralentissent la respiration tout en abaissant la tension artérielle. Des effets si complexes devaient, à eux seuls, faire varier la quantité des gaz du sang et entacher d'erreur les résultats basés sur cette méthode. Nous avons donc cherché à préciser la valeur de l'influence des saignées successives, pour en tenir compte et au besoin corriger les chiffres obtenus. Cette détermination était d'autant plus importante que nous faisions un usage plus fréquent du procédé.

Les saignées réitérées entraînent une diminution progressive de la quantité d'oxygène contenu dans le sang artériel.

Nous avons trouvé, chez des chiens à jeun, les différences suivantes :

a). *A un jour d'intervalle* (1) :

SAIGNÉES DE 20 CENTIMÈTRES CUBES.

	Expériences des	
	23 février 1870. (Artère crurale). Temp. rect. 39°,6. Resp. 22. Puls. 125.	24 février 1870. (Artère crurale). Temp. rect, 39°,4. Resp. 15. Puls. 130.
O	21,50	20,50
Az	2,00	2,50
CO^2	47,50	54,50
CO^2 comb.	3,50	5,00

(1) Tous les chiffres que nous donnons expriment en centimètres cubes

SAIGNÉES DE 60 CENTIMÈTRES CUBES.

	Expériences des			
	28 février 1870. (Artère crurale). Temp. rect., 39°,8. Resp., 18. Puls., 80.	1er mars 1870. (Artère crurale). Temp. r., 39°,7. Resp., 18. Puls., 95.	2 mars 1870. (Carotide). Temp. r., 39°,6. Resp., 17. Puls., 105.	3 mars 1870. (Carotide). Temp. r., 39°,4. Resp., 16. Puls., 90.
O........	25,50	22,50	20,00	18,50
Az.......	2,50	2,50	2,00	2,00
CO^2......	45,00	49,00	49,00	41,00
CO^2 comb.	8,15	3,00	7,00	3,37

b). *Saignées successives pratiquées le même jour à une heure et demie d'intervalle.*

SAIGNÉES DE 20 CENTIMÈTRES CUBES.

Expérience du 1er *mai* 1870 (artère carotide).

	Resp., 16. Puls., 110.	Resp., 14. Puls., 120.	Resp., 14. Puls., 120.	Resp., 15. Puls., 125.
O...........	26,00	25,00	24,00	23,50
Az,.........	1,50	2,00	1,25	2,00
CO^2.........	46,50	54,50	48,25	46,50
CO^2 comb....	2,85			

Expérience du 8 *juin* 1870 (artère crurale).

	Temp. rect., 38°,8. Resp., 18. Puls., 125.	Temp. rect, 38°,7. Resp., 16. Puls., 125.	Temp. rect., 39°. Resp., 16. Puls., 130.	Temp. rect., 39°,1. Resp., 14. Puls., 130.	Temp. rect, 39°. Resp., 12. Puls., 136.
O.......	20,00	18,75	17,75	16,50	15,65
Az......	2,25	2,00	2,00	2,25	2,60
CO^2.....	52,75	49,35	49,25	48,25	47,35
CO^2 comb.	2,65				

---

les volumes des gaz contenus dans 100 centimètres cubes de sang. Généralement, les animaux ont été pris à jeun; en cet état, la quantité d'oxygène fixée par le sang artériel est plus forte qu'en digestion et reste identique pendant 24 à 36 heures. La lenteur relative de la circulation et de la respiration notée dans beaucoup de ces expériences provient de la position de l'animal, placé en décubitus dorsal.

SAIGNÉES DE 20 CENTIMÈTRES CUBES.

Expériences du 26 *mai* (artère crurale).

	Temp. rect., 39°,5. Resp., 16. Puls., 90.	Temp. rect., 39°,2. Resp., 14. Puls., 100.	Temp. rect., 39°,1. Resp., 12. Puls., 110.
O......	16,25	15,00	14,00
Az.....	1,50	2,50	2,00
CO^2....	48,50	53,25	48,00

SAIGNÉES DE 40 CENTIMÈTRES CUBES.

Expériences du 14 *juin* 1870 (artère crurale).

	Resp., 17. Puls., 75.	Resp., 15. Puls., 80.	Resp., 12. Puls., 90.
O.........	20,75	17,25	14,80
Az........	2,00	1,74	2,00
CO^2.......	67,25	54,50	48,40

SAIGNÉES DE 150 CENTIMÈTRES CUBES

	Resp., 18. Puls., 135.	Resp., 15. Puls., 150.
O.............	24,19	20,28
Az...........	2,23	2,24
CO^2...........	46,31	45,16

Chacune des séries de ce tableau met en relief une décroissance des chiffres d'oxygène à peu près régulière, mais d'autant moins prononcée que les pertes de sang sont plus souvent répétées. Lorsque les saignées sont de 20 centimètres cubes à une heure ou à un jour d'intervalle, la quantité d'oxygène diminue chaque fois dans les proportions suivantes :

2e saignée.	3e saignée.	4e saignée.	5e saignée.	6e saignée.
cc 1,25	cc 1,00	cc 0,75	cc 0,50	cc 0,25

Ainsi une première saignée suffit pour entraîner une diminution d'oxygène de $1^{cc},25$ dans la seconde analyse ;

et relativement à cette première saignée, une quatrième implique une perte de 3 centimètres cubes comme conséquence des saignées précédentes. Rapportée au premier chiffre d'oxygène, la décroissance est donc :

2e saignée.	3e saignée.	4e saignée.	5e saignée.	6e saignée.
cc 1,25	cc 2,25	cc 3,00	cc 3,50	cc 3,75

Nous avons plusieurs fois vérifié cette moyenne d'abaissement des chiffres d'oxygène, en prenant l'état normal au début et à la fin des séries d'analyses particulières.

Cette manière rigoureuse de représenter l'effet des saignées successives sur les gaz du sang a son utilité immédiate. Lorsqu'on soumet un animal à des influences diverses et qu'on lui prend du sang, plusieurs fois, pour en extraire les gaz, le résultat des secondes analyses est modifié à la fois par la circonstance que l'on a fait intervenir et par la saignée antérieure. Pour supprimer cette dernière influence et connaître exactement celle que l'on étudie, il suffit de relever dans les proportions indiquées les seconds chiffres d'oxygène que l'on a obtenus. Cette correction sera d'autant plus légitime que la progression décroissante aura été déterminée avec plus de soin pour l'animal sur lequel on expérimente.

Parmi les causes auxquelles on peut rapporter l'abaissement régulier des chiffres d'oxygène résultant des saignées successives, on trouve deux influences physiques qui sont la conséquence immédiate de la perte de sang : d'abord une diminution du nombre des globules sanguins, ensuite une diminution de la pression intravasculaire.

La diminution des organes fixateurs de l'oxygène justifie assez bien un abaissement correspondant dans la quantité de ce gaz. En examinant les résultats précédents, on voit :

Après une première saignée de	cc 20	une différence de	cc 1 à	cc 1,25	d'oxygène.
»	60	»		3,00	»
»	150	»		3,91	»

Il faut conclure de ce rapprochement que la quantité d'oxygène contenu dans le sang de la deuxième saignée diminue d'autant plus que la première a été plus abondante. Cependant, si, partant de là, on voulait calculer, par exemple, la quantité totale de sang que possède un animal, on arriverait à un résultat erroné, sans aucun rapport avec les nombres donnés par Haller, Valentin, etc. La perte de globules sanguins n'est donc pas la cause unique de la décroissance des chiffres d'oxygène, elle est peut-être la moins importante.

Le second effet des saignées consiste dans la diminution de la pression artérielle. L'influence de cette diminution nous paraît beaucoup plus réelle que la précédente, au moins à la suite de pertes de sang de 20 centimètres cubes; car nous avons vérifié que l'influence de la saignée ne se produisait pas si on rétablissait la pression intravasculaire par une injection d'eau dans les veines (Expériences du 5 juillet 1871).

Expériences du 5 juillet 1871.

	Resp., 28. Puls., 150.	On introduit 40 centimètres cubes d'eau par la jugul. externe.
O..........	18,14	18,06
Az.........	2,45	2,95
CO^2........	50,00	45,54

Expériences du 29 mai 1870.

	Temp. rect., 39°,7. Resp., 45. Puls., 130.	Temp. rect., 39°,1. Resp., 44. Puls., 136	Temp. rect., 39°. Resp., 40. Puls., 140.
O.........	16,75	16,75	16,50
Az..	1,75	1,50	2,00
CO^2.......	42,50	40,55	39,50

Expériences du 28 juin 1871.

	Saignées successives de 60 centimètres cubes après la section du nerf pneumogastrique droit.	
O	16,05	16,33
Az	1,98	1,90
CO^2	40,93	45,85

On observe généralement, après des pertes de sang même légères, un ralentissement de la respiration auquel se joint une accélération des pulsations. Il nous a semblé que cette modification, consécutive aux saignées, permettait d'expliquer la décroissance de la quantité d'oxygène contenu dans le sang artériel ; car, si ces deux effets physiologiques ne se produisent pas par une circonstance quelconque, les chiffres que l'on obtient restent sensiblement égaux. L'expérience du 29 mai et celle du 28 juin, obtenues après la section du pneumogastrique droit, en sont une preuve ; mais ce sont là des exceptions : d'ordinaire la respiration se ralentit et la circulation s'accélère à la suite d'une saignée, et ce changement paraît dépendre de l'abaissement de la pression intravasculaire.

La diminution de la pression artérielle a effectivement une action très-marquée sur les mouvements du cœur, qui se précipitent par le seul fait de la perte de sang. L'expérience a été souvent répétée depuis Magendie et Poiseuille (¹) ; elle sert de point de départ à la loi formulée par M. Marey (²) : « Le cœur bat d'autant plus fréquemment qu'il éprouve moins de peine à se contracter. » Or, dans le cas qui nous occupe, ne doit-on pas admettre que

(¹) MAGENDIE, *Phénomènes physiologiques de la vie*, t. IV, p. 14.
(²) MAREY, *Physiologie médicale de la circulation du sang*, p. 206.

la rapidité des pulsations cardiaques a pour conséquence un passage trop prompt du sang au travers des poumons et une absorption insuffisante ou moins marquée de l'oxygène de l'air par ce liquide.

D'un autre côté, on a reconnu depuis longtemps que la respiration diminue sous l'influence des saignées répétées. La modification consiste en un changement du rhythme respiratoire, soit en fréquence, soit en intensité. Cette cause de moindre absorption de l'oxygène de l'air s'ajoute à la précédente, et peut être aussi en relation avec la diminution de la tension vasculaire consécutive à la saignée (1).

Nous venons de voir que la lenteur de la respiration et la fréquence du pouls sont le résultat habituel des saignées. Cet antagonisme ne se rencontre pas dans l'exercice normal des fonctions organiques; le plus souvent, par le travail musculaire, le sommeil, la digestion, etc., circulation et respiration se ralentissent ou se précipitent simultanément. Dans le cas qui nous occupe, la discordance est manifeste, et elle a pour corollaire un échange endosmotique moins complet entre l'air extérieur et les gaz du sang.

Nous avons représenté par des chiffres les effets des saignées successives sur les gaz du sang. La progression décroissante que nous avons admise pour l'oxygène est, croyons-nous, la représentation la plus simple de cette influence. Nous devons ajouter toutefois que l'on n'obtient pas cette régularité dans les résultats, si le sang est pris immédiatement après l'isolement du vaisseau, ou après toute autre opération douloureuse. L'intervention de la douleur, en effet, est une circonstance qui peut toujours troubler les résultats des expériences que l'on tente sur les animaux. Il est certain que la quantité d'oxygène en dissolution dans le sang artériel diminue lorsqu'un animal a

---

(1) LOTHAR-MEYER. *Voyez* LONGET, *Physiologie*, t. I, p. 704.

souffert ; voici les expériences directes sur lesquelles repose cette assertion :

SAIGNÉES SUCCESSIVES DE 20 CENTIMÈTRES CUBES.

Expériences du 10 *mars* 1870.

	Sang de la carotide dénudée une heure auparavant.	Sang de la carotide après une opération douloureuse.
O.........	17,75	15,50
Az.........	1,75	1,55
CO^2........	48,50	42,00

SAIGNÉES SUCCESSIVES DE 20 CENTIMÈTRES CUBES.

	Expériences des	
	3 avril.	1er mai.
	Sang de la carotide une heure après la dénudation du vaisseau.	Sang de la carotide. On a chloroformé l'animal et attendu le réveil pour prendre le sang.
O.........	24,50	26,00
Az	2,00	1,50
CO^2........	50,75	46,50

SAIGNÉES SUCCESSIVES DE 40 CENTIMÈTRES CUBES.

Expériences du 3 *juillet* 1870.

	Sang du même vaisseau	
	immédiatement après une opération douloureuse.	trois heures après.
O.........	15,75	18,00
Az.........	2,00	2,00
CO^2........	51,25	54,75

M. Cl. Bernard [1], dans ses *Leçons sur le système ner-*

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur le Système nerveux*, t. I, p. 267 et 275.

veux, insiste sur l'influence de la douleur même faible, pour produire des actions réflexes qui retentissent sur les nerfs pneumogastriques. L'effet de la douleur sur les nerfs pneumogastriques est d'abord d'arrêter les mouvements du cœur, mais bientôt de les précipiter. Nous avons déjà remarqué que, plus la circulation était active, moins le contact des globules sanguins avec l'air extérieur se prolongeait, moins, par conséquent, la fixation de l'oxygène était prononcée. N'est-on pas en droit de rattacher à cette condition matérielle la diminution de la quantité d'oxygène par suite de sensations douloureuses? De plus, le rhythme respiratoire est singulièrement modifié par ces mêmes sensations, et l'on sait le grand rôle que joue la respiration dans le degré d'oxygénation du sang artériel.

Notre conclusion, au point de vue de la pratique des expériences, est celle-ci : en laissant reposer l'animal un certain temps après l'isolement du vaisseau, on écarte, dans les limites du possible, l'influence de la douleur, et l'on évite les variations qui peuvent se rattacher à cette circonstance.

Une dernière question nous restait à résoudre ; au bout de combien de temps l'action dépressive de la saignée n'est-elle plus appréciable chez un animal déjà opéré? Nous avons constaté qu'on ne retrouve des nombres identiques qu'après dix à douze jours en été, quinze à vingt jours en hiver. Ce laps de temps correspond à peu près à la période de cicatrisation de la plaie de ligature. Nous avons toujours attendu ce moment pour placer l'animal dans de nouvelles conditions, et juger des différences qui pouvaient en résulter.

Nous avons été amenés, dans certaines expériences, à comparer la composition des deux sangs, artériel et veineux, et il est devenu nécessaire de déterminer l'influence des saignées antérieures sur la quantité de gaz que présente un volume donné de ce dernier liquide. Cet examen

nous a permis de constater une décroissance assez marquée des quantités d'oxygène contenu dans le sang noir.

Expériences du 18 avril 1871.

	Veine jugulaire externe.	une heure après.
O.......	10,47	8,68
Az......	2,49	2,45
CO^2.....	49,72	46,32
Par différence....	O = 1,79	

Expériences du 29 avril 1871.

	Veine jugulaire externe.	2e saignée.	3e saignée.
O.....	10,23	9,30	7,72
Az.....	2,22	2,49	2,39
CO^2....	54,88	54,88	48,76
Par différence...	O = 0,93	O = 1,58	

Les saignées successives ont donc pour résultat un abaissement assez irrégulier des chiffres représentant la quantité d'oxygène contenu dans le sang des veines. Cette quantité, du reste, est modifiée par deux influences dont l'action se contrarie; car on a, d'un côté, la décroissance de la proportion d'oxygène en circulation dans le sang artériel; de l'autre, la diminution des combustions intimes qui succède aux pertes de sang, ce qui est une cause de rehaut pour le chiffre d'oxygène renfermé dans le sang veineux.

Les chiffres d'azote que nous donnons représentent le résidu des gaz extraits du sang après le dosage de l'acide carbonique et de l'oxygène. Ces chiffres sont généralement plus élevés lorsqu'ils se rapportent au sang veineux, mais plusieurs fois nous avons constaté la présence d'une petite quantité d'hydrogène dans le sang noir. Cette quantité serait de $0^{cc},50$ pour 100 environ. Le sang artériel paraît privé de cette trace d'hydrogène.

II. Proportion des gaz contenus dans le sang des différentes artères.

Diminution dans les artérioles. — Oxydation du sang hors de l'organisme. — Influence de la circulation sur la distribution des globules sanguins.

Les recherches de M. Cl. Bernard [1] ont démontré que la quantité des gaz contenus dans le sang veineux diffère suivant la provenance du sang, suivant la phase d'activité ou de repos de l'organe auquel on l'emprunte. L'absorption plus ou moins prononcée de l'oxygène par les tissus explique très-bien ces variations; cependant on a proposé une seconde interprétation, qui consiste à rattacher la diminution de l'oxygène dans le sang à des oxydations intravasculaires, opérées aux dépens du sang lui-même.

Dans cette seconde hypothèse, les oxydations, qui s'accentuent dans les veines, débuteraient dans les capillaires du poumon, se continueraient dans les artères, et produiraient une disparition graduelle de l'oxygène, à son summum dans les troncs veineux; par suite, le sang artériel n'aurait pas une composition partout identique.

Cette dernière opinion n'a pas été généralement admise. La vitesse considérable de la circulation plaide en faveur de l'unité de composition gazeuse du sang dans tout le système aortique. D'après Hering et Viérordt, un liquide reconnaissable, introduit en petite quantité dans la jugulaire d'un cheval, est ramené à son point de départ en trente secondes ou en vingt-sept battements du cœur; c'est au plus quinze secondes pour le trajet du ventricule gauche à l'entrée des capillaires. Chez un animal à circulation plus active et de moindre taille, le même parcours s'effectuera plus rapidement encore; aussi admet-on difficilement

(1) Cl. Bernard, *Leçons sur les Liquides de l'organisme*, t. I, p. 167.

qu'en un temps si court il puisse se produire des changements sensibles dans la composition du sang artériel.

Cependant MM. Estor et Saint-Pierre [1] se croient en droit d'affirmer que, le sang de la carotide contenant $21^{cc},06$ d'oxygène, celui de la crurale n'en renferme que 7,62. Sans prétendre discuter après M. Bert la valeur des expériences sur lesquelles s'appuient ces chiffres, on peut s'étonner d'une disparition de $13^{cc},44$ d'oxygène dans un espace de quelques secondes. Les auteurs attribuent cette différence énorme à des oxydations intravasculaires incessantes. Une combustion aussi soutenue devrait être une source notable de calorique; malheureusement pour la théorie, on n'a pas constaté que la production de chaleur aille croissant du cœur gauche aux branches artérielles.

En multipliant les analyses du sang artériel sur un même animal, nous étions contraints de puiser à différents vaisseaux; par conséquent, nos résultats n'étaient comparables qu'en admettant l'identité de composition du sang dans le système aortique. Aussi nous avons voulu contrôler l'opinion de MM. Estor et Saint-Pierre, et nous sommes arrivés à un résultat imprévu.

Nos expériences, qui sont nombreuses, peuvent se partager en deux groupes. Le premier comprend les analyses qui ont porté sur du sang provenant de vaisseaux à peu près de même calibre; là on ne constate pas de différences bien sensibles dans la proportion des gaz du sang. Le second groupe renferme les expériences dans lesquelles on a constaté des différences très-nettes; dans ces analyses, on comparait le sang d'artères de diamètres très-inégaux et la différence de composition, au profit du vaisseau le plus volumineux, est constante.

---

(1) Estor et Saint-Pierre, *Du siége des combustions respiratoires* (*Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, t. II, p. 302; 1863).

1° *Analyses démontrant que la proportion des gaz du sang est peu différente dans les artères carotides et crurales.*

Expériences du 14 *juin* 1870 [1].

	Sang de l'artère				
	crurale.	carotide.	crurale.	carotide.	crurale.
	cc	cc	cc	cc	cc
O....	20,75	19,25	17,25	16,00	15,11
Az....	2,00	2,00	1,75	2,00	2,00
CO^2...	67,25	67,75	54,50	48,50	48,40

Expérience du 3 *juillet* 1870.

	Sang pris simultanément			Sang pris simultanément	
	à la carotide, analysé immédiatement.	à la crurale, conservé à zéro.		à la crurale, analysé immédiatement.	à la carotide, conservé à zéro.
O...	15,75	13,22	O...	15,75	14,11
Az...	2,00	2,00	Az..	2,00	2,11
CO^2..	51,25	48,24	Co^2..	55,75	55,36

Si, dans la première de ces expériences, on introduit la correction relative à l'influence des saignées successives, correction qui est représentée par la progression 2 — 1,66 — 1,33 — 1, on obtient les chiffres d'oxygène suivants :

	Crurale.	Carotide.	Crurale.	Carotide.	Crurale.
O......	20,75	21,25	20,91	21,00	20,80

En supprimant l'effet des saignées, on arrive donc à des chiffres presque identiques, le sang de la carotide contenant cependant une proportion un peu plus élevée d'oxygène. Dans l'expérience du 3 juillet, les deux termes de comparaison ont été pris au même moment. Une première fois,

---

[1] Dans ces expériences, on a dénudé les deux vaisseaux au moins une heure avant de prendre du sang à l'animal; sans cette précaution, les résultats peuvent être très-irréguliers.

on a analysé le sang de la carotide, tandis que celui de la crurale était conservé à zéro; une seconde fois, c'est le sang de la crurale qui fut analysé immédiatement, tandis que celui de la carotide était conservé par le même procédé. Les causes d'erreur liées au mode de conservation seront annulées, si l'on prend la moyenne des résultats obtenus pour chaque vaisseau.

Sang de la carotide.	Sang de la crurale.
$\frac{15,75 + 14,11}{2} = 14,93$	$\frac{13,22 + 15,75}{2} = 14,48$

La différence au profit du sang de la carotide est de $0^{cc},45$ d'oxygène. Cette différence est si faible qu'en pratique on peut la négliger, car elle est comprise dans les limites de précision que comportent les analyses.

2° *Analyses indiquant des différences entre le contenu des petites branches et des troncs artériels.*

Expérience du 1er mai 1870.

	Carotide.	Carotide.	Branche de la crurale.	Carotide.	Carotide.	Branche de la crurale.
O..	26,00	25,00	22,00	24,00	23,50	21,25
Az.	1,50	2,00	1,50	1,25	2,00	1,75
CO^2.	46,50	54,50	44,00	48,25	46,50	37,50

Expérience du 12 mai 1870.

	Linguale droite.	Carotide droite.	Linguale droite.	Carotide droite.
O...	19,00	20,75	18,75	19,00
Az..	2,00	2,00	2,00	2,00
CO^2..	44,00	51,75	60,75	43,50

D'après ces chiffres, on doit admettre que, si l'on analyse comparativement le sang de la carotide et celui d'une petite branche artérielle, la quantité d'oxygène est plus grande dans le vaisseau qui se détache de l'aorte même; et d'une façon générale, les artères les plus volumineuses sont celles

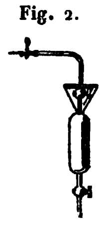
dont le contenu renferme le plus de gaz, étant donné le même animal dans des conditions analogues.

La disparition partielle de l'oxygène dans le sang des petites branches artérielles se lie-t-elle à des oxydations intravasculaires, ou bien doit-on la rattacher à quelque autre cause?

Le sang rouge, liquide très-altérable, se transforme facilement en sang noir, en se combinant à l'oxygène qu'il tient en dissolution. On pourrait admettre que cette transformation se produit dans l'intérieur des vaisseaux ; d'autant plus que la diminution de l'oxygène dans les artérioles est peu prononcée, d'après les chiffres que nous avons donnés. Cette diminution s'élève à 1 centimètre cube au plus dans le sang de la crurale comparé à celui de la carotide; elle est au maximum de 3 centimètres cubes d'oxygène, si l'on compare le sang d'une branche secondaire à celui de la carotide.

Des analyses comparatives du sang, avant et après une conservation plus ou moins longue, étaient nécessaires pour élucider cette question. La seule difficulté de ces expériences était de conserver le sang, sans lui faire subir le contact de l'air. Pour y arriver, nous avons eu recours tantôt à l'aspirateur à mercure (*fig.* 2), tantôt à la disposition

Fig. 2.



ordinaire (*fig.* 1), mais en plaçant un second tube mensurateur au-dessus du premier. Dans l'un comme dans l'autre cas, les deux réservoirs de même contenance étaient remplis simultanément et la première portion du sang était

analysée de suite, tandis que la seconde était conservée à une température moyenne de 38 degrés, représentant la température normale du corps.

	Sang à la sortie du vaisseau.	Conservé 45^m à 40 degrés.		Sang à la sortie du vaisseau.	Conservé 1^h à 38 degrés.
O...	15,29	13,75	O...	16,56	12,92

	Sang à la sortie du vaisseau.	Conservé $1^h 30$ à 38 degrés.		Sang à la sortie du vaisseau.	Conservé 2^h à 38 degrés.
O...	18,25	12,7	O...	14,25	7,30

	Sang à la sortie du vaisseau.	Conservé 3^h à 38 degrés.
O.............	21,25	12,45

Ainsi il se produit des oxydations dans le sang conservé à l'abri du contact de l'air, à la température du corps. Ces oxydations sont lentes et d'autant plus prononcées que le temps de conservation a été plus long.

Après	$0.45^{h\ m}$	de conservation, on trouve	$1,54^{cc}$	d'oxygène disparu.
»	1.00	»	3,64	»
»	1.30	»	5,55	»
»	2.00	»	6,95	»
»	3 00	»	8,80	»

Mais, malgré la réalité de l'oxydation du sang hors des vaisseaux, des raisons capitales s'opposent encore à ce qu'on rattache à des combustions intravasculaires la diminution d'oxygène qui se produit dans le sang des artères de petit calibre.

Les analyses précédentes montrent que l'oxygène disparaît d'une manière lente et graduelle dans le sang conservé en vase clos et maintenu à une température de 38 degrés. Si une disparition de même nature avait lieu dans le liquide sanguin des êtres vivants, il faudrait admettre qu'elle est beaucoup plus prononcée pendant la vie qu'en dehors de l'organisme, ce qui est en opposition formelle avec les observations faites jusqu'à présent. D'un autre côté, dans

l'hypothèse d'une combustion spontanée du sang, la distance du vaisseau au cœur devrait avoir une importance considérable. Or nous avons déjà remarqué qu'il paraît y avoir un rapport constant entre le diamètre du vaisseau et la quantité de gaz qu'il contient, tandis qu'il n'y a aucune relation entre la quantité d'oxygène que renferme le même vaisseau et la distance à laquelle il se trouve du cœur. Enfin, si des oxydations produisaient les différences que nous avons notées, la quantité d'oxygène que peut renfermer le sang devrait être modifiée notablement par la longueur et les sinuosités du trajet parcouru. Cependant, dans l'expérience du 12 mai, portant sur la carotide et sur la linguale du côté droit du corps, nous avons trouvé, dans le sang venu par anastomose de la linguale du côté opposé, tout autant d'oxygène que le comportait la répétition des saignées. Par conséquent, des oxydations appréciables ne restaient admissibles que dans les capillaires, où la circulation est notoirement ralentie.

Nous étions donc portés à rejeter la théorie de la combustion spontanée du sang, et à rechercher si les changements de composition, accusés par les analyses, n'étaient pas susceptibles d'une autre interprétation. Le phénomène essentiellement mécanique de la circulation nous a paru capable de produire les variations que l'on observe dans les différentes artères d'un même individu, car la proportion des gaz paraît varier avec la densité du sang renfermé dans les vaisseaux.

Dans plusieurs expériences, nous avons déterminé la densité du liquide artériel en même temps que nous analysions ses gaz; chaque fois la diminution des chiffres d'oxygène a coïncidé avec un abaissement correspondant dans la pesanteur spécifique du sang. Ainsi, pour expliquer l'accroissement de l'oxygène dans les grosses artères, il suffisait que le nombre des globules sanguins fût augmenté dans ces vaisseaux par le mécanisme même de la circulation.

Ce résultat ne nous a pas paru impossible, car M. Cl. Bernard dit textuellement : « Quant au sang artériel dans les conditions ordinaires de rapidité de la circulation, sa composition, au point de vue des gaz qu'il tient en dissolution, doit être indépendante, puisqu'il est envoyé du cœur dans un état constant et unique, et qu'il ne rencontre le long de son trajet que le ralentissement de la circulation, qui soit susceptible de le modifier sur certains points plutôt que sur d'autres. »

Le sang est un liquide de nature hétérogène, dont les globules rouges représentent la partie la plus dense. On pouvait jusqu'à un certain point le comparer à de l'eau tenant en suspension des particules pesantes. Il restait à rechercher quelle serait la distribution d'un semblable liquide, lancé avec vitesse dans un canal droit ou courbe, d'où émaneraient des branches divergentes de plus en plus étroites.

A cet effet, on s'est servi de tubes ramifiés dont les branches étaient soit de même calibre, soit de calibres différents, et dont les orifices d'écoulement présentaient tantôt des diamètres égaux, tantôt des diamètres inégaux. Le liquide que nous avons employé est un mélange de carbonate de chaux et d'eau de faible densité. La projection du mélange dans les canaux doit être énergique; il est important, en effet, que le liquide hétérogène circule avec vitesse, sinon les différences de densité que l'on obtient deviennent insignifiantes.

Ces expériences nous permettent d'affirmer que la densité d'un liquide hétérogène, débité à l'extrémité d'un tube rectiligne et large, est notablement plus élevée que la densité du même liquide, sortant par un embranchement latéral ou par un orifice étroit. La différence de poids oscille entre 1 et 4 grammes par litre, la densité moyenne du mélange étant 1080. Ces variations tiennent à la difficulté que la bifurcation et le rétrécissement d'un des tubes présentent à

l'écoulement. Par suite de la gêne apportée à l'issue du liquide, il y a ralentissement de la circulation dans le rameau latéral et étroit, accélération, au contraire, dans le tube rectiligne de plus grand diamètre; aussi les particules en suspension s'engagent en plus grand nombre dans le conduit direct, qui permet un écoulement plus facile (1).

Appliquée à la circulation dans le système artériel, cette théorie, toute mécanique, rend compte des variations très-faibles, mais réelles, qui existent dans la composition gazeuse du sang entre les artères volumineuses et les vaisseaux plus déliés. L'inégalité dans la proportion des gaz reposant sur la densité variable du sang, suivant l'activité de son cours, les globules rouges devaient se trouver dans les grosses artères en plus grand nombre que dans les petites branches, qui présentent plus d'obstacles à la circulation. Du sang, pris simultanément à l'artère carotide et à une branche secondaire, nous a donné comme densité :

Sang de la carotide.	Sang d'une artère secondaire.
1041,26	1038,93 (rameau de la crurale).
1059,64	1056,75 »
1052,32	1051,28 (crurale).
1053,98	1051,65 (brachiale).

Nous pensons que la disposition des conduits artériels est telle que la richesse du sang en globules rouges et en oxygène est généralement plus grande dans les artères carotides. Le tableau précédent le prouve, mais il était un autre moyen de le constater. En admettant que le sang qui se rend au cerveau soit plus dense que celui qui arrive aux membres,

(1) Une molécule du liquide et une molécule de la substance en suspension dans ce liquide arrivent au point de bifurcation d'un vaisseau avec une vitesse égale; mais la quantité de mouvement que possède chacune d'elles étant proportionnelle à leur masse, la molécule solide plus dense est douée d'une impulsion plus grande que la molécule liquide de moindre pesanteur spécifique. La déviation de la première dans la branche latérale de bifurcation est donc plus difficile que la déviation de la seconde.

la densité du sang d'une artère périphérique devait augmenter après l'oblitération des troncs carotidiens; car le liquide lancé dans les carotides, ne trouvant plus d'écoulement du côté de l'encéphale, allait refluer vers les autres artères du corps, pour en augmenter la pesanteur spécifique. La densité du sang était une première fois 1060,64; elle est devenue 1061,37 après l'oblitération des deux carotides.

Les conséquences de cette répartition inégale des globules sanguins sont :

1° L'envoi au cerveau d'un liquide généralement plus riche en oxygène;

2° La présence, dans les capillaires, d'uu sang d'autant plus oxygéné que leur dilatation y rend la circulation plus rapide (on sait, en effet, que la section du grand sympathique au cou entraîne la dilatation des capillaires de la tête; le sang y circule plus facilement, il est plus rouge et plus oxygéné);

3° Dans les artères des membres, le sang tendra à abandonner ses parties les moins denses aux branches collatérales plus étroites, où la circulation est relativement lente, tandis que les plus lourdes suivront surtout le canal central, axillaire du système, et porteront aux extrémités une proportion d'oxygène plus élevée.

III. — Influence de la température extérieure sur les gaz du sang artériel.

Augmentation en hiver, diminution en été. — Endosmose des gaz au travers des membranes animales humides. — Influence de l'apport variable de l'oxygène sur la combustion.

Les travaux entrepris sur la respiration et ses produits ont démontré l'influence des saisons sur les échanges organiques. Lavoisier et Seguin [1] avaient établi que « l'abais-

(1) Lavoisier et Seguin, *Mémoire de l'Académie des Sciences*, p. 567; 1789.

sement de la température extérieure détermine une plus forte consommation d'oxygène » chez les animaux à sang chaud. MM. Letellier (1) et Barral (2), de leur côté, ont constaté que l'exhalation de l'acide carbonique et, par suite, les combustions intimes augmentent à mesure que la température ambiante diminue. Ces résultats se complètent mutuellement; ils ont été obtenus l'un et l'autre par MM. Regnault et Reiset (3) et par M. Smith (4), analysant à la fois les gaz absorbés et éliminés par la respiration.

Les oxydations s'exagèrent chez les animaux à température constante, dès que la nécessité l'exige : elles augmentent en hiver, diminuent en été, à l'inverse précisément de ce qui se passe chez les animaux à chaleur variable et chez les mammifères hibernants. Sans nous arrêter pour le moment à cette contradiction apparente, comment expliquer la suractivité des combustions organiques pendant la saison froide, chez les animaux à température fixe?

Nous avons trouvé la raison de ce fait dans un principe qu'on peut formuler ainsi : *Chez les animaux à température constante, la quantité d'oxygène absorbé par le sang varie en raison inverse de la température de l'air qu'ils respirent.* En d'autres termes, la quantité d'oxygène qui circule dans les artères d'un vertébré à sang chaud est plus grande par le froid, moins grande par la chaleur.

---

(1) Letellier, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 478; 1845.

(2) Barral, *Statique chimique du corps humain* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 129).

(3) Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 299.

(4) Smith, *Expériences sur la respiration* (*Journal de Physiologie*, t. III, p. 519; 1860.

Le tableau suivant, résumé de nombreuses analyses, justifie cette proposition :

1° *Chiens à jeun dans des conditions différentes de température.*

	Expériences des	
	31 mars 1870. Temp. ext., + 4°,8.	7 juillet 1870. Temp., + 23°,9.
O............	20,25	16,56
Az...........	2,00	1,90
CO^2..........	49,75	47,47

	Expériences des	
	3 avril 1870. Temp., + 8 degrés.	30 juin 1870. Temp., + 17°,4.
O............	24,50	17,00
Az...........	2,00	1,75
CO^2..........	50,74	50,75

	Expériences des	
	27 mars 1870. Temp., + 0°,7.	22 juillet 1870. Temp.. + 24 degrés.
O............	22,00	11,56
Az...........	2,25	2,04
CO^2..........	49,75	47,55

2° *Analyses successives du sang artériel d'un chien, après lui avoir fait respirer pendant une demi-heure de l'air à différentes températures :*

Expérience du 13 *mars* 1870.

	Air à 22 degrés. Resp., 16. Puls., 80.	Air à 40 degrés. Resp., 18. Puls., 80.	Air à 10 degrés. Resp., 15. Puls., 75.
O........	21,25	19,75	23,50
Az.......	2,00	2,50	2,25
CO^2	47,20	50,00	55,50

Expérience du 8 juin 1870.

	Air à 28 degrés. Resp., 18. Puls., 110.	Air à 18 degrés. Resp., 17. Puls., 125.
O..........	19,75	21,25
Az..........	2,25	2,25
CO^2..........	50,50	52,75

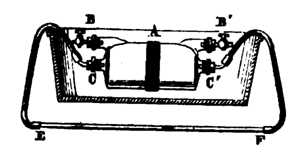
Il ressort de ces chiffres que la proportion d'oxygène contenu dans le sang artériel augmente dès que l'air inspiré se refroidit, diminue dès qu'il s'échauffe, la température propre de l'animal restant sensiblement constante. Ce fait s'accuse aux changements de saison, il se produit même à la suite des oscillations journalières de la température. On sait cependant que la respiration tend à se ralentir par le froid extérieur, qu'elle s'accélère, au contraire, durant la saison chaude. L'augmentation de la quantité d'oxygène introduite dans le sang pendant l'hiver, sa diminution pendant l'été, n'étaient donc pas sous la dépendance de la fréquence ou du ralentissement des mouvements respiratoires suivant la température extérieure.

Il était naturel de rattacher à une cause physique, telle que l'endosmose pulmonaire, un phénomène étroitement lié aux variations thermométriques de l'atmosphère. Par de récents travaux, Graham a établi que la couche d'eau la plus mince est impénétrable pour un gaz insoluble, mais qu'elle laisse passer facilement un gaz soluble. L'endosmose, au travers d'une membrane animale humide, serait proportionnelle à la solubilité des gaz mis en présence. Nous avons répété ces expériences en faisant intervenir la température comme condition nouvelle, et nous avons constaté que les phénomènes d'endosmose sont d'autant plus lents que la température s'élève davantage, d'autant plus rapides que celle-ci est moins élevée. Ce résultat,

du reste, pouvait être prévu, la solubilité des gaz croissant à mesure que la température s'abaisse.

L'appareil qui nous a servi pour ces recherches (*fig.* 3) se compose de deux flacons tubulés dont on a coupé les fonds pour y substituer une membrane animale humide A.

Fig. 3.



Les deux vases, adossés par la base et soigneusement lutés, sont plongés dans un bain dont la température peut varier. Par les tubulures B et B', on introduit d'un côté de l'acide carbonique, de l'autre de l'oxygène. Des tubulures C et C' partent deux tubes de caoutchouc reliés par un long tube de verre EF, qui contient un index d'huile. La marche de l'index indique le sens de l'échange le plus rapide, et, en mesurant la longueur de son parcours au bout d'un temps donné, on constate que le mouvement de progression s'accélère par le froid, se ralentit par le chaud.

Cependant la solubilité de l'acide carbonique est tellement supérieure à celle de l'oxygène qu'il est difficile, par ce procédé, de recueillir les produits de la diffusion et de déterminer la quantité absolue de ce dernier gaz qui a traversé la membrane pendant un intervalle de temps donné. Cette constatation est d'autant plus incertaine que la surface de la membrane endosmotique est nécessairement très-limitée dans cet appareil. Pour éviter ces difficultés et démontrer par l'analyse l'influence des variations de la température sur l'endosmose de l'oxygène, nous avons eu recours à une disposition qui permet d'opérer dans des conditions différentes, présentant une certaine analogie avec les expériences de Priestley sur le sang.

Le flacon A (*fig.* 4) renferme de l'acide carbonique ou mieux de l'hydrogène ; une vessie humide B, placée dans son intérieur, contient de l'oxygène. Le tube C se rend sous une éprouvette renversée sur le mercure, et permet l'issue du gaz lorsqu'on élève sa température, en plongeant

Fig. 4.



le flacon dans un bain-marie ; à la fin de l'expérience, ce gaz repasse dans le vase A, lorsqu'on laisse celui-ci revenir à la température ambiante. On évite ainsi les changements de pression dont l'intervention pourrait modifier les résultats de l'endosmose.

Après une heure, on a trouvé en moyenne :

	Temp. de 15°	Temp. de 60°
	cc	cc
A travers une vessie, un passage d'oxygène de...............	31,00	13,00
A travers une ampoule intestinale.	1100,00	515,00

la surface de la membrane endosmotique étant ramenée dans les deux cas à 2 décimètres carrés. On remarquera combien la dialyse marche plus rapidement lorsque la membrane est plus mince ; dans la seconde expérience, la finesse de la membrane endosmotique était extrême.

Ainsi l'endosmose entre deux gaz séparés par une membrane animale humide est plus rapide lorsque la température est plus froide. Cette influence physique devait intervenir et augmenter l'absorption de l'oxygène, par la respiration, pendant la saison froide, la diminuer pendant la chaleur de l'été.

L'application de ces expériences à l'endosmose pulmo-

naire soulève toutefois une difficulté ; dans l'organisme, il y a en présence non pas deux gaz, mais un liquide et de l'air séparés par la muqueuse pulmonaire. Nous avons cherché alors comment se comporterait du sang défibriné et rapidement désoxygéné, traversé pendant le même temps par un courant d'air tantôt chaud, tantôt froid. Le résultat s'est trouvé conforme à ce qui se passe dans le sang de l'animal vivant.

Expérience du 19 *mai* 1870 (¹).

	Sang désoxygéné, maintenu à la température de 38 degrés et traversé pendant 10 minutes par un courant d'air	
	à 15 degrés.	à 30 degrés.
O.........	20,35	17,57

	Sang désoxygéné, maintenu à la température de 38 degrés et traversé pendant 10 minutes par un courant d'air	
	à 30 degrés.	à 15 degrés.
O.........	15,45	17,00

Expérience du 1er *juin* 1870.

	Sang à la température de 38°,4 traversé 3 minutes par un courant d'air	
	à 30 degrés.	à 15 degrés.
O..........	17,25	18,00
Az.........	2,69	2,75
CO^2........	15,19	15,31

	Sang à la température de 38°,4 traversé 5 minutes par un courant d'air	
	à 15 degrés.	à 30 degrés.
O..........	13,55	12,05
Az.........	2,31	2,61
CO^2........	16,27	13,86

(¹) Dans ces expériences, le sang défibriné a été désoxygéné par un courant d'hydrogène dont on a prolongé l'action une heure ou deux. L'hydrogène disparaît complétement par suite du courant d'air que l'on fait intervenir avant les analyses.

Expérience du 30 juin 1870.

	Sang à la température de 38 degrés traversé 5 minutes par un courant d'air	
	à 15 degrés.	à 30 degrés.
O..........	14,12	10,88
Az.........	2,24	2,24
CO^2........	19,71	17,94

Dans chacune de ces séries, la quantité d'oxygène fixé par le liquide sanguin diminue lorsque la température de l'air s'élève, augmente lorsque celle-ci s'abaisse. Même en dehors de l'organisme, la fixation de l'oxygène par le sang est en raison inverse de la température de l'air mis à son contact. Ces résultats sont d'accord avec la loi de diffusion que nous venons d'étudier et avec les chiffres donnés par les analyses du gaz chez les êtres vivants. On peut donc admettre que l'influence des saisons sur la proportion de gaz que contient le sang artériel est un phénomène purement physique, lié à l'endosmose pulmonaire, phénomène que le froid active et que la chaleur modère chez les animaux à température constante.

Du moment que les oscillations présentées par les gaz du sang artériel, sous l'influence des changements de température, dépendaient d'une condition physique et non physiologique, ces mêmes oscillations devaient se reproduire chez tous les animaux, qu'ils soient à sang chaud ou à sang froid. Nous n'avons pas entrepris d'expériences directes sur les animaux à température variable ; cependant nous avons cherché à vérifier la généralité du fait que nous avions constaté.

Un chien a été refroidi artificiellement, et sa température rectale étant abaissée de quelques degrés, on lui a fait respirer un air alternativement chaud et froid, tout en analysant les gaz du sang de la carotide.

Expérience du 30 *juin* 1870.

(État normal.)

	Temp. extér., 17°,4. Temp. rect., 39°,5. Resp., 18.
O............	17,00
Az............	1,75
CO^2...........	50,75

Expérience du 19 *juillet* 1870.

(Le même animal est refroidi artificiellement.)

	Air respiré à 30 degrés. Temp. rect., 36°,2. Resp. 17.	Air respiré à 10 degrés. Temp. rect., 36°,6. Resp. 15.	Air respiré à 30 degrés. Temp. rect., 37°,5. Resp. 16.
O.....	14,38	16,11	14,25
Az....	2,04	2,06	2,10
CO^2...	50,66	50,00	43,00

La diminution de la chaleur animale a fait baisser, d'une manière absolue, la quantité d'oxygène renfermé dans le sang artériel. On sait, en effet, qu'un animal à sang froid absorbe moins d'oxygène, lorsque sa température propre est moins élevée ([1]); c'est la conséquence du ralentissement des fonctions organiques sous l'influence du refroidissement du corps. Mais, malgré cette dégradation fonctionnelle, le sujet est resté sensible aux changements atmosphériques accusés par le thermomètre, car, respirant un air plus froid, la quantité d'oxygène a augmenté dans son sang artériel. Cette quantité était 14,38, l'air qu'il respirait étant à 30 degrés; elle est devenue 16,11, la température de l'air inspiré s'abaissant à 10 degrés. La loi que nous avons

([1]) W. Edwards, *Influence des agents physiques sur la vie*, p. 417 et 648; 1824.

énoncée est donc généralement vraie et, quel que soit l'animal que l'on examine, *la quantité d'oxygène fixé par son sang varie en raison inverse de la température de l'air ambiant, conformément aux lois de l'endosmose des gaz à travers les membranes animales.*

La seconde question que nous ayons étudiée est l'influence de cet apport variable d'oxygène sur les combustions organiques.

Si l'on se reporte aux expériences citées de Lavoisier, Seguin, MM. Letellier, Barral, etc., sur les animaux à température constante, on voit que les combustions organiques augmentent lorsque l'absorption de l'oxygène est plus prononcée, qu'elles diminuent, au contraire, si ce gaz est absorbé en moindre proportion. La conséquence naturelle d'une telle coïncidence était la suivante : chez les animaux à sang chaud, les tissus brûlent davantage par le froid, parce que l'endosmose pulmonaire introduit plus d'oxygène dans le sang artériel et permet l'arrivée d'une plus grande quantité de ce gaz au contact des éléments histologiques. En été, la consommation décroît, non par suite d'une moindre activité des organes, mais parce que, l'endosmose se ralentissant, moins d'oxygène est livré aux composés oxydables de l'économie.

Cependant cette proposition était passible d'une objection, car la rapidité de la circulation pourrait à la rigueur suppléer à l'insuffisance de l'oxygène, dans le sang des artères, et entretenir une combustion équivalente à un degré de saturation normale. La preuve directe de l'influence d'un sang plus oxygéné sur l'intensité des combustions devenait indispensable et nous l'avons recherchée.

Expériences du 22 mai 1870.

Air à 22 degrés, respiré ½ heure.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O	21,25	13,50
Az.	2,00	2,45
CO^2	47,20	50,00

Oxygène disparu, 7,75

Air à 40 degrés, respiré ½ heure.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O	18,50	13,00
Az.	2,50	2,50
CO^2	50,00	60,25

Oxygène disparu, 5,50

Air à 10 degrés, respiré ½ heure.

	Sang artériel.	Sang veineux.
O	21,25	12,25
Az.	2,25	2,35
CO^2	55,50	58,00

Oxygène disparu, 9,00

Sous l'influence des variations de la température ambiante, les modifications que présente le sang veineux ne sont pas aussi accusées que celles présentées par le sang artériel; mais, si l'on détermine par soustraction la quantité d'oxygène disparu, par suite du passage du sang des artères dans les veines, c'est-à-dire si l'on tient compte du volume total de l'oxygène brûlé dans l'intimité des organes, on constate que cette quantité est plus grande lorsque le sang artériel envoie plus d'oxygène dans les capillaires et réciproquement. Ce résultat se produit dès que l'on fait varier la température de l'air respiré par un animal; et l'on peut admettre que les combustions, qui se passent dans les

tissus, deviennent plus actives par le froid, parce que le sang leur apporte plus d'oxygène.

Ainsi les globules sanguins, éléments fixateurs du gaz comburant, joueraient un certain rôle dans le degré d'oxydation des tissus, mais ce rôle est subordonné à des circonstances extérieures, qui seules permettent aux animaux à sang chaud de résister aux vicissitudes atmosphériques. L'intervention de l'endosmose pulmonaire, que nous signalons comme modérant l'absorption de l'oxygène et les combustions interstitielles, pendant la saison chaude, devient un acte régulateur destiné à contre-balancer l'influence de la chaleur solaire sur l'organisme.

IV. — Influence de la pression atmosphérique sur les gaz du sang artériel.

Nous avons essayé de déterminer l'influence de la pression atmosphérique sur l'absorption de l'oxygène par le sang dans les capillaires des poumons. La difficulté de réaliser les conditions d'une bonne expérience nous a empêchés de pousser nos recherches aussi loin que nous l'eussions désiré. Voici toutefois les résultats que nous avons obtenus :

Expérience du 20 mars 1870.

	Pression de l'air respiré, 764 millimètres. Resp., 19.	Pression de l'air respiré, 734 millimètres. Resp., 23.	Pression de l'air respiré, 794 millimètres. Resp., 17.
O.	22,50	20,50	24,00
Az.	2,00	1,50	2,00
CO^2. . . .	51,50	49,75	56,50

Pour cette expérience, la tête de l'animal avait été engagée dans un vase en verre portant une tubulure; une bande de caoutchouc appliquait cette espèce de masque sur les reliefs osseux du crâne et du maxillaire inférieur, sans gêner la respiration. Le vase communiquait avec l'air exté-

rieur par cette fermeture valvulaire et, en même temps, il était relié à une pompe aspirante ou foulante, par l'intermédiaire d'un tube épais de caoutchouc; un manomètre était adapté à l'appareil. Le chien a été soumis pendant une heure à l'influence de l'air, soit raréfié, soit comprimé; on a laissé entre ces deux expériences un intervalle suffisant de repos pour rétablir l'état normal. L'occlusion du vase de verre, peu hermétique au niveau du col de l'animal, ne nous a pas permis d'obtenir des différences de pression, dans l'un ou l'autre sens, de plus de 25 à 35 millimètres de mercure; mais ce défaut assurait une large ventilation [1].

Malgré les imperfections de ce procédé, nous avons constaté que la quantité d'oxygène contenu dans le sang artériel subit l'influence des oscillations barométriques; les variations dans le rhythme des mouvements respiratoires, qui agissent en sens inverse, n'arrivent pas à neutraliser cette influence. *A une moindre pression correspond une moindre absorption d'oxygène par le sang, et réciproquement.* De plus, la proportion d'acide carbonique dissous dans les mêmes circonstances varie comme la quantité d'oxygène.

Ce résultat se rapproche de celui que nous avons indiqué à propos des variations de la température extérieure; la loi de Henry sur la solubilité des gaz dans les liquides s'étend donc dans une certaine mesure aux gaz du sang artériel.

---

(1) On peut faire à cette façon d'opérer une objection grave : les variations dans la pression sont produites seulement sur le contenu des voies respiratoires et non sur l'animal tout entier. Pour éviter cet inconvénient, nous avons fait respirer à un même animal de l'air contenant des proportions variables d'oxygène dont la pression dans le mélange peut, par suite, varier dans des limites assez étendues. Les résultats obtenus par cette seconde méthode, au point de vue de l'oxygène fixé par le sang, sont conformes à ceux que nous venons d'indiquer. Ainsi le sang d'un chien respirant de l'air normal (pression de l'oxygène = 152 millimètres) contenait 11,66 d'oxygène; il en renfermait 13,00 pour 100, après avoir été soumis à l'influence d'une atmosphère artificielle dans laquelle l'oxygène entrait pour un quart en volume (pression de ce gaz = 190 millimètres).

On peut objecter, il est vrai, que l'oxygène n'est pas en dissolution dans le sang et qu'il se trouve à l'état de combinaison dans les globules, ce qu'indique le changement de coloration de l'hémoglobine, suivant qu'elle est oxydée ou non ; mais l'affinité spéciale de l'hémoglobine ne trouve à s'exercer qu'incomplétement dans les conditions normales de la respiration. M. Cl. Bernard ([1]) a vérifié que le sang artériel le plus oxygéné, agité à l'air, est toujours capable de fixer une nouvelle quantité d'oxygène. On peut attribuer cette saturation incomplète à la rapidité de la circulation, qui soustrait trop vite les globules sanguins à l'influence de l'atmosphère pulmonaire, mais on doit la rattacher surtout à l'interposition du sérum. Le sérum, en effet, est l'intermédiaire obligé entre l'air extérieur et les globules sanguins qui s'y trouvent en suspension. Dans ces conditions, les globules ne peuvent fixer directement que l'oxygène dissous par le plasma lui-même ; or la dissolution des gaz dans ce liquide suit la loi générale. La proportion d'oxygène dont se chargeront les globules rouges variera avec la durée de l'endosmose et avec la quantité de ce gaz que dissoudra le sérum, quantité variable suivant la pression et la température atmosphériques. Ainsi l'on s'explique parfaitement que l'affinité spéciale de l'hémoglobine ne s'oppose pas aux résultats consignés dans nos analyses, et l'on ne saurait contester l'influence du milieu ambiant sur la quantité de gaz dissous dans le sang artériel.

([1]) Cl. Bernard, *Leçons sur les Substances toxiques et médicales*, p. 116.

NOTICES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR QUELQUES SELS DE GLUCINE ET DES MÉTAUX DE LA CÉRITE;

PAR M. C. MARIGNAC (1).

I. — SELS DE GLUCINE.

Fluorures de glucinium et de potassium.

L'existence d'un fluorure double de glucinium et de potassium, cristallisant en petites lamelles, a été signalée jadis par Berzélius. Plus tard, Awdejew (2) obtint le même sel et en fit l'analyse, d'après laquelle il lui attribua la formule $2KF, GF^2$.

Plus récemment cependant, M. Klatzo (3) a soutenu la non-existence de ce sel double. Suivant lui, la dissolution contenant les deux fluorures les laisse cristalliser séparément.

Il est difficile de comprendre par quelle circonstance ce chimiste a pu être induit en erreur. En effet, ce sel double, beaucoup moins soluble que ses deux éléments constituants, se forme avec la plus grande facilité par la concentration de la liqueur qui les renferme; d'ailleurs il se redissout dans l'eau sans subir aucune altération et cristallise de nouveau par refroidissement ou évaporation.

Il ne donne pas facilement des cristaux déterminables. Le plus souvent il se dépose sous la forme d'une croûte

(1) *Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle*, mars 1873.

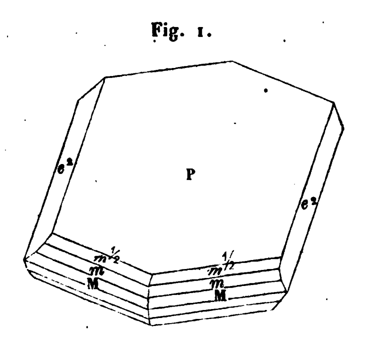
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LVI, p. 101.

(3) KLATZO, *Ueber die Constitution der Beryllerde*, Dorpat, 1868. — Voir *Archives*, t. XXXIV, p. 354.

dure, mamelonnée, ou en globules mamelonnés hérissés de pointements cristallins. On parvient cependant, par une évaporation lente ou par refroidissement d'une dissolution peu concentrée à l'obtenir en cristaux lamellaires dont la forme peut être déterminée.

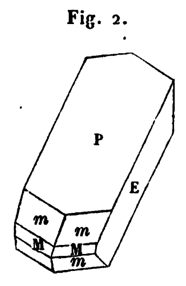
Cette forme appartient au prisme rhomboïdal droit. Par cristallisation dans l'eau pure, il se présente en lamelles hexagonales très-minces (*fig.* 1), dont la base P est bordée

Fig. 1.



par les facettes très-étroites du prisme M et des octaèdres m et $m\frac{1}{2}$, et les troncatures latérales e^2. Lorsque la dissolution renferme du fluorure de potassium en excès, les cristaux sont plus allongés suivant l'axe antérieur a et offrent

Fig. 2.



l'apparence d'un prisme rectangulaire P, E (*fig.* 2) dont le sommet serait formé par le prisme M et l'octaèdre m.

Voici le tableau des angles observés et du calcul :

		Calculé.		Observé.
		° ′		° ′
M — M	=	120 34	*	120 34
M — E	=	119 43		
$P : m\frac{1}{2}$	=	143 17		143 22
$P : m$	=	123 50	*	123 50
P : M	=	90 00		90 00
$m — m$	=	131 22		131 20
$m\frac{1}{2} — m\frac{1}{2}$	=	145 31		145 10
$m \smile m$	=	87 39		88 20 (incertain)
$m\frac{1}{2} \smile m\frac{1}{2}$	=	117 26		117 50
$P : e^2$	=	124 04		124 00
$e^2 : m$	=	130 46		130 50
$e^2 : m\frac{1}{2}$	=	133 59		134 12

Ce sel exige environ 19 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et 50 parties d'eau à 20 degrés.

Soumis à l'action de la chaleur, il décrépite un peu, et fond au rouge ; il ne perd point d'eau.

On l'a analysé en le décomposant par l'acide sulfurique et soumettant à une forte calcination pour décomposer le sulfate de glucine ; puis on a enlevé par lavage le sulfate de potasse.

Les résultats obtenus sont conformes à la formule admise par M. Awdejew :

		Calculé.	Trouvé.	
G........	9,3	5,69	5,69	5,79
2K.........	78,0	47,76	46,49	45,93
4F........	76,0	46,55		
	163,3	100,00		

Lorsqu'on ajoute à la dissolution du sel précédent un grand excès de fluorure de glucinium, on obtient un autre sel double, qui se dépose par la concentration de la liqueur sous la forme d'une croûte vitreuse, dure, à surface ma-

melonnée cristalline, mais d'où il m'a été impossible d'extraire des cristaux déterminables. Lorsqu'on essaye de le redissoudre dans l'eau, il donne par l'évaporation des cristaux mamelonnés du sel précédent. Il fond au-dessous du rouge.

Son analyse m'a donné des résultats conduisant à la formule GF^2, KF.

		Calculé.	Trouvé.
G.......	9,3	8,83	8,92
K........	39,0	37,04	35,86
3F........	57,0	54,13	
	105,3	100,00	

La proportion un peu faible du fluorure de potassium peut être attribuée à une altération superficielle, résultant du lavage auquel j'avais soumis le sel pour le débarrasser de l'eau mère sirupeuse chargée de fluorure de glucinium en excès.

Fluorure de glucinium et de sodium.

Ce sel double, que M. Klatzo dit aussi n'avoir pas réussi à obtenir, se forme aisément par le mélange des deux fluorures en proportions équivalentes, ou lorsque le fluorure de glucinium n'est pas en trop grand excès.

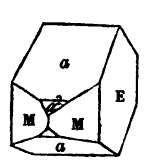
Je l'ai obtenu sous deux formes différentes qui ne paraissent pas pouvoir dériver d'un même type, tantôt mélangées dans une même cristallisation, tantôt séparément, sans que je puisse indiquer la cause de ces différences, et sans que l'analyse indique de différence entre les cristaux des deux formes. Ces cristaux sont toujours assez petits.

Première forme. — Cristaux grenus, durs, très-éclatants, atteignant rarement un millimètre de diamètre. Malgré leur éclat, la mesure des angles offre beaucoup d'incertitude; les faces présentent des images multiples, les faces opposées ne sont pas rigoureusement parallèles. Il serait

possible que la simplicité apparente des formes résultât d'hémitropies que la petitesse des cristaux ne permet pas de démêler.

La forme apparente est celle d'un prisme rhomboïdal droit M (*fig.* 3), avec de larges troncatures latérales E, et

Fig. 3.

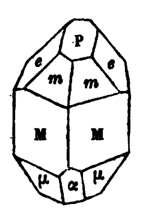


terminé par le biseau a; on observe en outre quelquefois de petites facettes a^2.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M =	101 0		101 0
M : E =	129 30	*	129 30
$a \wedge a$ =	131 44	*	131 44
a : a^2 =	162 16		162 25
E : a =	90 0		90 0 à 90° 20
M : a =	108 23		108 0 à 108° 40
M : a^2 =	120 59		121 0 environ.

Seconde forme. — Cristaux prismatiques, un peu plus allongés que les précédents, et très-petits, appartenant au prisme rhomboïdal oblique. Ils offrent habituellement le

Fig. 4.



prisme M et l'octaèdre m, μ, avec la base P, le biseau latéral e et une facette α sur l'angle inférieur (*fig.* 4).

	Calculé.		Observé.
M — M =	111° 16′	*	111° 16′
P : m =	125 40		»
P : M =	97 42	*	97 42
P : μ =	65 55		65 45
M : m =	152 2		152 30
M : μ =	31 47		31 28
P : (mm) =	131 7		»
P : (MM) =	99 20		»
P : α =	61 27		61 30
m — m =	124 52		125 20
μ — μ =	117 20	*	117 20
$e \wedge e$ =	91 16		91 0 environ.
A : m =	138 54		
A : e =	96 40		
A : μ =	47 37		
μ : e =	130 57		130 50
μ : m =	88 43		88 40

Angle plan de la base 110°33′.

Ce sel est soluble dans 34 parties d'eau bouillante et dans 68 parties d'eau à 18 degrés. Chauffé, il décrépite faiblement et se réduit en poudre, puis il fond bien au-dessous du rouge et se solidifie par le refroidissement en un verre transparent qui se fendille bientôt et éclate en se réduisant en poudre (sur une lame de platine).

L'analyse de ce sel a été faite en le décomposant par l'acide sulfurique, calcinant très-fortement de manière à décomposer le sulfate de glucine et traitant par l'eau.

Les analyses I et II ont été faites sur des cristaux de la première forme, III et IV sur des mélanges des deux espèces de cristaux, et V sur des cristaux triés appartenant tous à la seconde forme.

Toutes conduisent à la formule $GF^2, 2NaF$.

		Calculé.	I.	II.	III.	IV.	V.
G.......	9,3	7,08	7,24	7,15	7,07	6,98	7,20
2Na......	46,0	35,03	34,89	35,02	34,72	34,31	34,15
4F.......	76,0	57,89					
	131,3	100,00					

Lorsque la dissolution des deux fluorures renferme un très-grand excès de fluorure de glucinium, on obtient par la concentration, après le sel précédent, et en présence d'une eau mère sirupeuse, des globules mamelonnés, vitreux, ou une croûte vitreuse cristalline dont l'analyse se rapproche beaucoup de la formule GF^2, NaF.

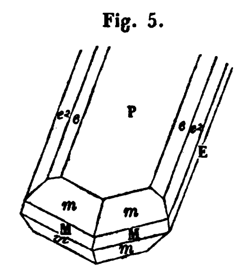
		Calculé.	Trouvé.	
G.......	9,3	10,41	9,05	9,65
Na.......	23,0	25,76	27,62	24,76
F^3.......	57,0			
	89,3			

Fluorure de glucinium et d'ammonium.

Ce sel, obtenu par la concentration d'une dissolution renfermant les deux fluorures, se présente sous la forme de cristaux prismatiques, assez éclatants, isomorphes avec le sel correspondant de potasse.

Ces cristaux (*fig.* 5) offrent le prisme M à faces très-

Fig. 5.



étroites, l'octaèdre *m*, la base P et les faces latérales E, *e* et e^2.

Allongés suivant l'axe *a*, ils se présentent comme des prismes rectangulaires P, E avec un pointement résultant des faces M et *m*.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M =	120 44		»
E : M =	119 38		119 30
P : *m* =	123 52		123 55
P : M =	90 0		90 00
P : *e* =	143 37		
P : e^2 =	124 10	*	124 10
P : E =	90 0		90 00
m — *m* =	131 32		131 44
e : *m* =	133 48	*	133 48
m ‿ *m* =	87 36		87 36
e^2 : *m* =	130 44		130 47
e^2 : M =	114 9		113 58

Lorsqu'on chauffe ce sel, il décrépite, puis fond et dégage des vapeurs de fluorure d'ammonium.

Son isomorphisme avec le sel de potasse ne laissant pas de doute sur sa composition, je me suis borné à confirmer la formule $GF^2, 2AzH^4F$ par le dosage de la glucine, obtenue en décomposant le sel par l'acide sulfurique et calcinant jusqu'à ce que le poids fût devenu constant. J'ai obtenu 20,5 pour 100 de glucine, correspondant à 7,53 de glucinium ; la formule exige 7,67.

En résumé, les combinaisons du fluorure de glucinium avec les fluorures alcalins n'offrent de relation d'isomorphisme avec aucun des fluorures doubles connus, et n'apportent sous ce rapport aucun argument en faveur de l'une ou l'autre des formules attribuées à la glucine. Cependant leur constitution et leur tendance à former, en présence d'un excès de fluorure de glucinium, des sels dans lesquels les rapports des proportions du fluor sont ceux de 2 : 1 et non ceux de 3 : 1 ou de 3 : 2 sont plutôt favorables à

l'opinion qui considère le glucinium comme un métal biatomique.

Plusieurs essais tentés pour obtenir divers autres sels de glucinium ne m'ont donné que des résultats négatifs.

Le fluosilicate donne une dissolution qui devient sirupeuse par la concentration, perd peu à peu son fluorure de silicium et laisse le fluorure de glucinium gommeux.

Le bromate et l'iodate se réduisent également par l'évaporation en masses gommeuses, déliquescentes.

Le chlorure de glucinium mêlé avec une dissolution de bichlorure d'étain n'a produit qu'un sirop incristallisable.

M. Bonsdorff a annoncé avoir obtenu un chlorure double de glucinium et de mercure. Je n'ai pas réussi à le préparer ; le bichlorure de mercure a cristallisé seul jusqu'à ce qu'il ne restât plus que du chlorure de glucinium visqueux ne retenant que fort peu de mercure.

J'ai préparé le sulfate double de glucine et de potasse :

$$GO, K^2O, 2SO^3 + 2H^2O,$$

étudié déjà par MM. Awdejew et Klatzo, mais je n'ai pas réussi mieux qu'eux à en déterminer la forme ; ce sont des cristaux mamelonnés, durs, blancs et opaques.

J'ai obtenu une seule fois, et sans pouvoir le reproduire à volonté, par la concentration dans le vide d'une dissolution sursaturée renfermant du sulfate de glucine et du sulfate de soude, le sulfate de glucine à 6 équivalents d'eau, déjà signalé par M. Klatzo. C'étaient des cristaux prismatiques, feuilletés, très-efflorescents, qui ont perdu leur éclat dès qu'ils ont été sortis de la liqueur où ils s'étaient formés, en sorte que je n'ai pu en déterminer la forme. Ils ne renfermaient point de soude.

J'ai préparé l'hyposulfate de glucine par double décomposition au moyen du sulfate de glucine et de l'hyposulfate de baryte ; la dissolution concentrée dans le vide a dégagé

de l'acide sulfureux lorsqu'elle est devenue sirupeuse et laissé des cristaux de sulfate de glucine.

Le perchlorate de glucine ne prend l'état cristallin qu'après concentration en épais sirop ; il est très-déliquescent.

Les faits signalés il y a quelques années par M. Klatzo, au sujet de la cristallisation simultanée du sulfate de glucine avec les sulfates de la série magnésienne, feraient disparaître tous les doutes relatifs à la constitution de la glucine, s'ils étaient établis d'une manière certaine. Malheureusement les erreurs graves commises par ce chimiste dans ses recherches sur les fluorures doubles du glucinium et des métaux alcalins pouvaient faire concevoir des doutes sur l'exactitude des autres parties de son travail [1]. Il m'a donc paru utile de reprendre ces expériences.

En concentrant une dissolution renfermant des proportions équivalentes de sulfate de cuivre et de sulfate de glucine, les premières cristallisations fournissent du sulfate de cuivre parfaitement pur. Plus tard on obtient un mélange de cristaux des deux sels facilement reconnaissables par la différence de leurs formes et de leur coloration. Les cristaux de sulfate de cuivre triés avec soin dans ce mélange et parfaitement nettoyés à leur surface avec du papier à filtre humecté d'eau ne renferment qu'une trace de glucine insignifiante (au plus 2 à 3 millièmes).

Les cristaux de sulfate de glucine formés en même temps semblent parfois présenter une légère coloration bleue, mais toutes les fois que ce cas se présente, si on les brise, on reconnaît à l'œil ou à la loupe l'existence d'un petit cristal intérieur de vitriol bleu, le reste du sel est parfaitement incolore et, si l'on a soin de bien nettoyer les cristaux, leur dissolution ne se trouble pas sensiblement par l'hydrogène sulfuré.

---

[1] Voyez *Archives*, t. XXXIV, p. 354.

Des essais analogues ont été tentés sur un mélange de sulfate de fer et de sulfate de glucine et ont donné les mêmes résultats. Dans les cristaux des deux sels déposés simultanément je n'ai pas trouvé plus de 1 millième de glucine dans les cristaux de sulfate de fer et de 5 millièmes d'oxyde de fer dans le sulfate de glucine.

Ces résultats m'ont paru suffisants pour établir qu'il n'y a aucun entraînement réciproque attribuable à l'isomorphisme entre le sulfate de glucine et les sulfates de la série magnésienne et que les résultats si différents obtenus par M. Klatzo ne pouvaient s'expliquer que par l'absence d'un soin suffisant dans le triage des cristaux mélangés de ces deux sortes de sels.

J'ai essayé de faire cristalliser l'azotate de glucine en présence des azotates de magnésie, de lanthane et de didyme; je n'ai jamais obtenu que des cristaux de ces trois derniers sels ne renfermant que des traces insignifiantes de glucine, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un épais sirop d'azotate de glucine très-déliquescent.

Au reste, si tous ces essais sont contraires à l'hypothèse de l'isomorphisme de la glucine avec les bases monoatomiques, je n'ai pas mieux réussi à associer cette base à l'alumine en essayant de faire cristalliser le sulfate de glucine avec l'alun de soude ou avec le sulfate simple d'alumine.

L'argument tiré de l'analogie de forme de la glucine et de l'oxyde de zinc est peu concluant, car on peut avec autant de raison admettre l'isomorphisme de la glucine et de l'alumine. Il ne reste donc qu'un seul fait d'isomorphisme qui soit plutôt favorable à la formule GO : c'est celui de la phénakite $SiO^2, 2GO$ et de la willémite $SiO^2, 2ZnO$. Encore pourrait-on objecter que, si les formes de ces deux minéraux peuvent être dérivées de deux rhomboèdres voisins l'un de l'autre, elles présentent cependant des différences assez marquées.

En résumé, si l'hypothèse de la biatomicité du glucinium

semble offrir quelque probabilité, on ne peut point encore la considérer comme démontrée, et il serait fort à désirer que la détermination de la densité de vapeur du chlorure de glucinium et de la chaleur spécifique du métal vinssent fournir de nouveaux arguments dans une question si souvent discutée ([1]).

II. — Sur quelques sels de cérium, de lanthane et de didyme.

M. Mendelejeff ([2]), dans un Mémoire intéressant sur les relations qui existent entre les poids atomiques des éléments et leurs propriétés, a été conduit à émettre des doutes sur la constitution des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme, et sur l'analogie de composition de leurs premiers oxydes. Il invoque à l'appui de cette opinion l'absence d'isomorphisme des sels de ces oxydes. Cet isomorphisme cependant me paraît déjà établi par des faits assez nombreux. Ainsi j'ai signalé dans le temps l'isomorphisme des bromates de lanthane et de didyme et des chlorures doubles du mercure et de ces deux métaux. L'étude des sels doubles formés par les azotates de cérium, de lanthane et

---

([1]) L'un des arguments favorables à la triatomicité du glucinium est le peu d'énergie basique de son oxyde. A toutes les preuves qui en ont été données, je puis ajouter celle de l'impossibilité d'obtenir un chromate bien défini de cette base. En ajoutant du chromate de potasse à une dissolution de sulfate de glucine, on obtient un précipité qui se redissout par l'agitation; la liqueur saturée laisse déposer par concentration des cristaux de bichromate de potasse pur : il reste à la fin une dissolution sirupeuse de sulfate basique de glucine dans laquelle se forment des cristaux de sulfate neutre de potasse.

Si l'on verse, au contraire, le sulfate de glucine dans la dissolution du chromate de potasse, on obtient bien un précipité jaune de chromate de glucine, mais dont la composition varie à mesure qu'on le lave et qui finit par se transformer (sous l'influence de l'air) en un sous-carbonate.

([2]) *Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente.* (*Annalen der Chemie und Pharmacie. Supplement.* Band VIII, 133.)

de didyme avec les azotates de la série magnésienne a été aussi l'occasion pour plusieurs chimistes de constater l'isomorphisme de ces trois oxydes.

On trouvera de nouvelles preuves de cet isomorphisme dans quelques-uns des faits signalés dans ce Mémoire.

Sulfate céreux. — J'ai décrit jadis ([1]) des cristaux de ce sel sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux droits, en leur attribuant la composition $CeO, SO^3 + 3H^2O$.

Des doutes se sont élevés sur l'exactitude de ces faits. M. Czudnowicz ([2]) a observé un sulfate de cérium, en prismes hexagonaux, et renfermant 3 équivalents d'eau. D'un autre côté, M. Hermann ([3]) a confirmé l'existence de ce sel hexagonal à 3 équivalents d'eau, et signalé de plus celle d'un autre sel en cristaux octaédriques, qui ne renfermait que $\frac{8}{3}$ d'équivalents d'eau, comme le sulfate didymique. Ces deux sels, d'ailleurs, se forment, suivant lui, dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire par l'évaporation d'une dissolution de sulfate céreux à une douce chaleur.

Ayant eu l'occasion de répéter la préparation de ce sel, j'ai constaté que les assertions de ces deux chimistes sont parfaitement exactes, et que j'avais commis une erreur dans la formule attribuée aux cristaux que j'avais décrits. Il est probable, bien que ma mémoire ne me rappelle rien sur ce point, que j'avais soumis à l'analyse une masse cristalline obtenue en même temps que les cristaux dont j'avais déterminé la forme, mais qui ne leur était pas identique.

Ayant reproduit ces mêmes cristaux, j'ai refait sur eux le dosage de l'eau, j'en ai trouvé 20,17 pour 100; la formule $3(CeO, SO^3) + 8H^2O$ correspond à 20,39.

J'ai obtenu également les cristaux en prismes hexago-

([1]) *Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques*, in-4° ; Genève, 1855.

([2]) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXX, p. 19.

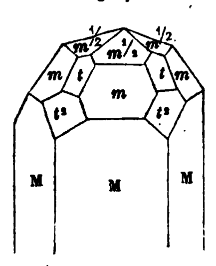
([3]) *Journal für praktische Chemie*, t. XCII, p. 126.

naux, et j'y ai trouvé 22,20 pour 100 d'eau ; la formule $CeO, SO^3 + 3Aq$ correspond à 22,37.

En général, et contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, les cristaux de la première forme se sont produits par l'évaporation dans le vide à la température ordinaire, et les cristaux hexagonaux par l'évaporation à l'air libre à 40 ou 50 degrés.

Je ne reviendrai pas sur les formes du premier sel, que j'ai complétement décrites autrefois. Quant aux cristaux hexagonaux, bien qu'ils soient en général très-petits, j'ai pu en trouver quelques-uns dont les angles ont pu être mesurés, un entre autres (*fig.* 6), à forme très-composée.

Fig. 7.



On y voit le prisme hexagonal régulier M, surmonté des deux pyramides *m* et $m\,\frac{1}{2}$, et des deux pyramides inverses t^2 et t. Le plus souvent les cristaux n'offrent que le prisme hexagonal et le pointement *m*.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ° ′
M — M =	120 0		120 à 120 15
M : *m* =	130 10	*	130 10
M : $m\,\frac{1}{2}$ =	112 53		112 55
M : t^2 =	135 38		135 35
M : *m* =	108 49		108 45
M : *t* =	90 0		90 6
m — *m* =	142 22		142 30
$t \wedge t$ =	107 40		107 20
$t^2 \wedge t^2$ =	68 45		

Ce sel est donc absolument isomorphe avec le sulfate de lanthane à 3 équivalents d'eau ([1]). J'ai obtenu une fois le sulfate de didyme en cristaux mamelonnés indéterminables, mais dans lesquels on distinguait des formes hexagonales, et dans lesquels l'analyse indiquait 3 équivalents d'eau. Il s'était produit par l'évaporation à une douce chaleur, tandis que l'évaporation à froid donne habituellement le sulfate de didyme à $\frac{8}{3}$ d'équivalent d'eau. Ce fait explique sans doute pourquoi M. Zschiesche, dans ses recherches sur le didyme, a soutenu, contrairement à presque toutes les analyses antérieures, que le sulfate didymique renfermait 3 équivalents d'eau ([2]). Ses analyses se rapportent évidemment au sulfate hexagonal; il l'avait fait cristalliser par l'évaporation à chaud.

Malgré l'analogie de constitution des sulfates de cérium et de didyme à $\frac{8}{3}$ d'équivalent d'eau, ces deux sels ne sont pas isomorphes.

Azotate lanthanique : $LaO, Az^2O^5 + 4Aq$. — Ce sel cristallise facilement en gros cristaux incolores, très-éclatants, déliquescents ou non suivant l'état atmosphérique.

Ses formes appartiennent au système du prisme oblique non symétrique; cependant, dans la limite d'exactitude des mesures, les faces prismatiques se rapportent très-bien à une combinaison d'un prisme rhomboïdal et d'un prisme rectangulaire (*fig.* 7), mais les faces du sommet ne présentent aucune des conditions de symétrie d'un prisme rhomboïdal.

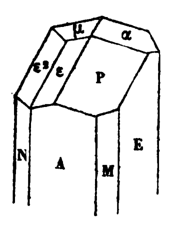
Les faces dominantes sont celles du prisme rectangulaire, A, E et la base P.

([1]) J'avais cru devoir rapporter le sulfate de lanthane à un prisme rhomboïdal de 119°30', malgré la symétrie hexagonale de son pointement. Plus tard M. Des Cloizeaux a établi par l'étude de ses propriétés optiques qu'il appartient bien réellement au système hexagonal.

([2]) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 65.

	Calculé.		Observé.
E : M =	129° 45′	*	129° 45′
E : A =	90 0		90 10
E : N =	50 15	*	50 15
M : N =	100 30		
E : P =	113 5	*	113 5
E : ε =	79 8		79 12
E : ε² =	51 0		51 0
M : P =	113 25		113 10
M : μ =	61 49		62 0
A : P =	101 0	*	101 0
A : α =	63 21		63 30
A : ε =	101 45		101 54
A : μ =	61 45		61 50
A : ε² =	99 17		99 23
E : α =	110 55		111 0
E : μ =	80 14		80 16
N : ε =	106 5		106 10
N : α =	55 2		55 10
N : ε² =	121 46		121 40
N : μ =	75 12		75 16
N : P =	84 2		84 12

Fig. 7.

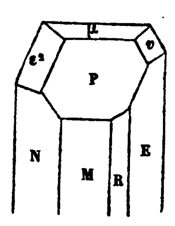


La composition de ce sel ne pouvant offrir d'incertitude qu'en ce qui concerne la proportion d'eau, je me suis borné à constater celle-ci par la perte de poids qu'il subit par la calcination. Un azotate à 4 équivalents d'eau doit laisser 37,5 pour 100 d'oxyde de lanthane : l'expérience a donné 37,7.

Azotate didymique, $DiO, Az^2O^5 + 4Aq$. — Plus soluble que le précédent, ce sel s'obtient plus difficilement en cristaux déterminables. Cependant, par une lente évaporation dans l'air sec, on parvient à l'obtenir en cristaux assez gros, d'un rose foncé. Comme le sel de lanthane, il se conserve à l'air ou tombe en déliquescence suivant l'état hygrométrique de l'air.

Il appartient également au système du prisme oblique non symétrique et présente la même particularité que l'azotate de lanthane, savoir que les faces du prisme sont également inclinées sur le plan diagonal, bien que les faces du sommet n'offrent aucune condition de symétrie. Malgré cette analogie, il ne semble pas que l'on puisse rapporter à une même forme primitive les cristaux de ces deux sels (*fig.* 8).

Fig. 8.



	Calculé.		Observé.
E : R =	139° 46′		139° 30′
E : M =	111 30	*	111 30
E : N =	68 30		68 30
M : N =	137 0	*	137 0
E : P =	112 24	*	112 24
E : ε² =	80 39		81 0
M : P =	117 29		117 40
M : μ =	73 11		73 20
N : P =	100 30	*	100 30
N : v =	61 0	*	61 0
E : v =	125 10		125 10
E : μ =	97 03		96 50

Ce sel fond très-aisément par la chaleur; maintenu à 100 degrés il reste visqueux en perdant une partie de son eau qui, au bout de quelques jours, atteint au plus la moitié de celle qu'il renferme. A une température plus élevée il dégage des vapeurs acides longtemps avant que d'avoir perdu toute son eau. Par calcination à une forte chaleur, il laisse le protoxyde de didyme incolore. Les analyses de ce sel prouvent qu'il renferme 4 équivalents d'eau comme celui de lanthane.

		Calculé.	Trouvé.		
DiO...	112	38,35	38,10	38,20	38,38
Az^2O^5..	108	36,99	36,01	»	»
4Aq...	72	24,66			
	292	100,00			

Azotate de cérium. — D'après M. Lange ([1]), ce sel renferme aussi 4 équivalents d'eau, mais il est trop déliquescent pour qu'on puisse en déterminer la forme. Je l'ai bien obtenu en cristaux incolores assez semblables à ceux de l'azotate de lanthane, mais sa déliquescence ne m'a pas permis d'en reconnaître la forme.

Azotate ammonico-lanthanique :

$$3LaO,\ 2Az^2H^8O,\ 5Az^2O^5 + 8Aq.$$

Azotate ammonico-didymique :

$$3DiO,\ 2Az^2H^8O,\ 5Az^2O^5 + 8Aq.$$

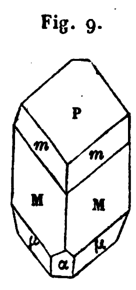
Le premier de ces sels cristallise très-facilement, en gros cristaux limpides et incolores. Il n'est pas déliquescent. Le sel de didyme très-soluble, un peu déliquescent, s'obtient plus difficilement en cristaux déterminables; il se prend plus souvent en une masse cristalline. Cepen-

([1]) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 136.

dant on parvient à en obtenir des cristaux nets, d'un rose pur.

Ils sont parfaitement isomorphes ; les cristaux affectent la forme de prismes rhomboïdaux obliques (*fig.* 9), dont

Fig. 9.



les arêtes des bases sont tronquées par les facettes d'un octaèdre m, μ, et par une facette α sur l'angle inférieur.

		Calculé.		Observé. Sel de lanthane.	Observé. Sel de didyme.
M — M	=	82° 01′		81° 54′	82° 0′
μ : α	=	129 20		129 20	129 25
μ — μ	=	78 40	*	78 40	78 40
m — *m*	=	98 43		98 50	
P : *m*	=	123 25		123 25	
P : M	=	104 45	*	104 45	105 0
P : *m*	=	82 4	*	82 4	82 20
P : (*mm*)	=	136 32			
P : (MM)	=	112 50			
P : α	=	77 57		78 0	78 15
α : M	=	122 34		122 30	
α : *m*	=	113 18		113 30	
Angle plan de la base (calculé)				77 25	

Ces sels perdent toute leur eau de cristalllisation à 100 degrés ; le sel de didyme la perd également en entier dans le vide sec à la température ordinaire ; il en serait pro-

bablement de même du sel de lanthane. Leur analyse m'a donné :

		Calculé.	Trouvé.		
3LaO.....	325,5	29,23	29,06	29,12	29,03
2Az²H⁸O..	104	9,34	9,20	»	»
5Az²O⁵....	540	48,50	48,80	»	»
8Aq......	144	12,93	12,73	12,77	»
	1113,5	100,00			

		Calculé.	Trouvé.	
3DiO.....	336	29,89	29,28	29,22
2Az²H⁸O..	104	9,26	»	»
5Az²O⁵....	540	48,04	47,65	»
8Aq......	144	12,81	13,53	13,88
	1124	100,00		

L'azotate ammonico-lanthanique ci-dessus décrit est évidemment celui dont M. Des Cloizeaux a étudié les propriétés optiques [1] et qu'il indique comme cristallisant en prisme rhomboïdal oblique de 82° 48′, avec une inclinaison des axes de 113 degrés.

Il a également étudié au point de vue optique un azotate double ammonico-céreux, qui lui avait été remis comme le précédent par M. Damour, sans que la composition de ces deux sels ait été indiquée. Ce sel, isomorphe avec celui de lanthane, cristallise d'après M. Des Cloizeaux en prisme rhomboïdal oblique de 82° 50′, avec une inclinaison des axes de 113 degrés. Il doit évidemment offrir la même composition que les sels correspondants de lanthane et de didyme.

Ainsi les oxydes de ces trois métaux sont parfaitement isomorphes dans ces combinaisons.

---

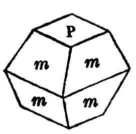
[1] *Annales des Mines*, t. XIV, p. 402; 1858.

Chloroplatinates de lanthane, de didyme et de cérium. — Ces chlorures doubles sont aussi isomorphes et présentent la plus grande ressemblance. Très-solubles, ils ne cristallisent que dans des dissolutions sirupeuses, et se redissolvent par la moindre élévation de température; aussi offrent-ils souvent des formes arrondies, et dans tous les cas la mesure des angles présente assez de difficulté. Du reste leur forme est des plus simples : ce sont des octaèdres carrés, en général basés. L'étude optique montre qu'ils appartiennent bien au système tétragonal ([1]).

Les mesures ont donné pour les trois sels (*fig.* 10) :

$$P : m = 121^\circ 40' \text{ à } 122^\circ 0'$$
$$m - m = 106\ 00 \text{ à } 106\ 20$$

Fig. 10.



Leur couleur est d'un rouge orangé. Déliquescents dans un air humide, ils s'effleurissent au contraire dans une salle chaude pendant les jours secs et froids. Le sel de lanthane est le plus efflorescent, celui de cérium le plus déliquescent.

Par une singulière exception à la loi ordinaire de composition des chloroplatinates, ces sels ne renferment que trois équivalents de platine pour quatre de lanthane, de didyme ou de cérium. J'ai vainement tenté d'obtenir

([1]) Par une coïncidence curieuse, l'octaèdre inverse (P, *a*) de celui que présentent ces sels serait identique avec celui qu'on rencontre dans les cristaux de chloroplatinate de glucine, en sorte qu'on pourrait les considérer comme isomorphes. Cependant il n'y a aucune analogie dans la constitution de ces sels.

d'autres composés en forçant, doublant même la proportion du chlorure de platine dans le mélange soumis à la cristallisation.

Tous ces sels perdent la moitié de leur eau de cristallisation à 100 degrés. Leur analyse a été faite en précipitant le platine par l'hydrogène sulfuré (il faut laisser digérer longtemps avec un excès d'hydrogène sulfuré, et ne filtrer que lorsque le gaz en excès s'est entièrement dégagé). On précipite ensuite par l'oxalate d'ammoniaque. La détermination du chlore peut également être faite par l'azotate d'argent après la séparation du platine : il faut seulement alors éviter de chauffer la liqueur pour qu'il n'y ait pas évaporation d'acide chlorhydrique.

Toutes les analyses s'accordent avec la formule générale

$$4RCl^2, 3PtCl^4 + 36Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.			
3Pt...	591	25,48	25,70	25,65	25,63	26,18
4La..	370	15,96	15,89	15,78	15,15	15,90
20Cl...	710	30,62	»	30,37	30,21	»
18Aq (1)	324	13,97	13,98	14,10	13,91	13,81
$18H^2O$..	324	13,97				
	2319	100,00				

J'ai fait plusieurs analyses de ce sel, parce que j'ai répété plusieurs fois sa préparation, cherchant toujours inutilement à obtenir un sel double renfermant des proportions équivalentes des deux métaux. Dans l'une de ces préparations, j'ai analysé l'eau mère sirupeuse d'où les cristaux avaient été séparés : elle renfermait 3 équivalents de platine pour 1 de lanthane; elle ne fournissait plus de cristaux distincts.

(1) Aq désignant l'eau chassée à 100 degrés, et H^2O celle qui demeure à cette température.

		Calculé.	Trouvé.
3Pt....	591	25,33	25,68
4Di....	384	16,46	17,32
20Cl....	710	30,43	»
18Aq....	324	13,89	12,67
$18H^2O$ ..	324	13,89	»
	2333	100,00	

Les cristaux analysés étaient un peu effleuris. L'eau mère séparée renfermait 3 équivalents de platine pour 2 de didyme.

		Calculé.	Trouvé.
3Pt.......	591	25,53	25,19
4Ce.......	365,6	15,80	15,96
20Cl.......	710	30,67	»
18Aq......	324	14,00	14,29
$18H^2O$.....	324	14,00	»
	2314,6	100	

L'eau mère contenait plus de 2 équivalents de platine pour 1 de cérium.

D'après M. Holzman ([1]) il existerait un autre chloroplatinate de cérium, $PtCl^4$, $2CeCl^3 + 8Aq$, cristallisant en prismes rectangulaires. Je n'ai pas eu l'occasion de vérifier ce fait, ayant toujours opéré sur des dissolutions renfermant un excès de chlorure de platine.

NOTE ADDITIONNELLE SUR LE POIDS ATOMIQUE DU LANTHANE.

Les déterminations les plus récentes du poids atomique du lanthane ont assigné à ce métal un poids notablement moins élevé que celui qui paraissait résulter des expériences antérieures. M. Zschiesche a trouvé 90 ([2]) et M. Erck 90,2 ([3]).

([1]) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 81.
([2]) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 174.
([3]) *Zeitschrift für analytische Chemie*, p. 509; 1871.

Une série de nombreuses expériences que j'avais faites jadis, par calcination du sulfate, m'avait fait adopter en nombre rond 93. Un écart aussi considérable m'a engagé à reprendre cette détermination. Possédant encore une quantité suffisante de sulfate de lanthane, que j'avais préparé autrefois par de très-nombreuses cristallisations, je l'ai desséché, redissous dans l'eau à zéro et fait cristalliser en élevant la température à 30 degrés. Le produit a été soumis à deux essais après avoir été desséché au rouge sombre, l'un par une très-forte calcination qui le convertit en oxyde, l'autre par une précipitation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, puis grillage et forte calcination de l'oxyde.

Le reste du sulfate a été de nouveau redissous dans l'eau à zéro et précipité à 30 degrés. Le sel, après cette seconde cristallisation, a été soumis aux mêmes essais.

Les résultats de ces quatre analyses ont été les suivants :

1° Par calcination directe des sulfates :

Premier sel...	2,0988 gr,	oxyde	1,2082 = 57,56 p. 100
Second sel....	2,3504,	»	1,3532 = 57,58

2° Par conversion en oxalate et calcination :

Premier sel...	2,8113 gr,	oxyde	1,6165 = 57,50 p. 100
Second sel....	3,3385,	»	1,9215 = 57,55

D'où l'on déduit pour le poids atomique du lanthane les nombres : 92,52, 92,56, 92,24 et 92,48, et comme la calcination directe des sulfates est sujette aux moindres chances d'erreur, je pense pouvoir adopter le nombre 92,5.

Les chances d'obtenir un résultat trop élevé dans la méthode par calcination des sulfates auraient pu provenir :

1° De la présence du didyme dans le sel analysé; mais le poids atomique de ce métal diffère si peu de celui du lanthane qu'il faudrait supposer la présence de plus de

30 pour 100 de sulfate de didyme mélangé avec celui de lanthane pour expliquer la différence de mes résultats et de ceux de MM. Zschiesche et Erck; or mon sulfate en renfermait si peu, qu'il n'offrait qu'une trace douteuse des raies d'absorption caractéristiques du didyme en observant sa dissolution sous une épaisseur considérable ;

2° De la présence de sulfates indécomposables par calcination comme les sulfates alcalins, ou les sulfates de chaux ou de magnésie. C'est pour constater l'absence de cette cause d'erreur que j'ai contrôlé les résultats de la calcination des sulfates par ceux obtenus en précipitant les oxalates et calcinant; il y aurait eu, en effet, dans ce cas une différence considérable.

Si le didyme est le seul métal dont la présence eût pu conduire à un poids atomique trop élevé, beaucoup d'autres, au contraire, tels que le magnésium, l'yttrium et l'erbium, etc., pourraient le faire évaluer trop bas. Je crois que, sous ce rapport, la multiplicité des cristallisations auxquelles avait été soumis le sulfate employé à mes expérience offrait la plus grande garantie de la pureté de ce sel, et peut-être est-ce là la cause des résultats différents obtenus par d'autres chimistes.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA NUTRITION DES TISSUS DES MUSCLES ET DES POUMONS A L'ÉTAT NORMAL ET DANS LA PHTHISIE TUBERCULEUSE;

PAR M. LE Dr WILLIAM MARCET,
Membre de la Société Royale de Londres.

Mémoire communiqué à l'Association française pour l'avancement des Sciences, session de 1872, à Bordeaux.

Le point de départ des recherches qui font le sujet de cette Communication est l'idée, présente à mon esprit depuis bien des années, que les tissus des animaux et des végétaux doivent être nécessairement composés de trois ordres de substances nettement définis :

1° Des substances formant le tissu proprement dit, ou à l'état de maturité ;

2° Des substances nutritives en dissolution, et en voie d'assimilation ou de transformation en tissu ;

3° Des substances en voie d'élimination représentant le détritus des tissus.

Mais comment séparer ces différentes classes de substances pour les soumettre à l'examen et à l'analyse? Il y avait là une difficulté qui me paraissait insurmontable, lorsque parurent, en 1861, dans les *Transactions de la Société Royale de Londres,* les travaux admirables de Graham sur les phénomènes de la diffusion liquide. Ce sont les résultats obtenus par ce chimiste qui m'ont suggéré un moyen d'arriver à mes fins, et qui m'ont permis, après cinq années de travail, d'atteindre au but que je m'étais proposé.

Qu'il me soit permis d'abord de rappeler brièvement les lois de la diffusion liquide, telles qu'elles ont été établies par Graham. Si l'on verse avec soin de l'eau pure

sur une dissolution aqueuse de chlorure de sodium, en faisant intervenir une petite plaque de liége, par exemple, de manière à éviter le mélange immédiat des deux liquides, on obtiendra deux couches superposées et distinctes l'une de l'autre; et quelque attention que l'on fasse de ne pas secouer les liquides ou de les tenir à l'abri des courants d'air qui pourraient en effectuer le mélange, ils ne se distribueront pas moins l'un dans l'autre après un espace de quelques heures ; en sorte que le sel se trouvera répandu également dans la totalité du liquide. C'est là le phénomène de la *diffusion liquide.* Toutes les substances en dissolution ne se distribuent pas également vite dans l'eau; ainsi, par exemple, le blanc d'œuf ou la matière colorante du sang passent extrêmement lentement dans l'eau pure, tandis que le phénomène est très-prompt pour le sel marin et le sucre. Différentes dissolutions varient donc sous le rapport de la diffusibilité. Graham a observé que les substances cristallisables sont, en thèse générale, douées d'une diffusibilité rapide, tandis que les substances qui ne jouissent pas de la propriété de cristalliser sont, au contraire, très-peu diffusibles, et souvent même presque pas du tout.

Si, au lieu d'une dissolution aqueuse, on prépare une gelée de gélatine ou de colle de poisson renfermant une faible proportion de sel marin, et si l'on verse de l'eau dans le récipient contenant cette gelée, au bout de quelques heures l'eau se trouvera contenir la même quantité de sel, à volume égal, que la gelée ; ou, en d'autres termes, il se sera opéré une diffusion du sel dans l'eau. Si, au contraire, la gelée est préparée de manière à renfermer de l'albumine, cette dernière substance ne passera pas sensiblement dans de l'eau que l'on mettrait en contact avec la gelée. Elle est comme fixée par la gélatine, sans cependant qu'elle soit entrée en combinaison avec elle. Graham a désigné sous le nom de *cristalloïdes* les sub-

stances douées également des propriétés de cristallisation et de diffusion, et sous celui de *colloïdes* les substances qui ne peuvent pas s'obtenir sous la forme de cristaux, et ne se diffusent que *très-lentement*, car on peut dire qu'il n'existe pas de substance absolument indiffusible.

Si maintenant nous interrogeons les lois de la diffusion pour nous rendre compte de l'état physique des tissus des animaux, ils nous paraîtront formés de molécules colloïdes composées, quant au tissu musculaire, d'eau, d'albumine, d'acide phosphorique et d'une faible proportion de potasse et de magnésie. En effet, si on laisse séjourner un fragment de muscle dans de l'eau pure que l'on pourra même renouveler de temps à autre, on retrouvera toujours dans ce tissu les substances que je viens de nommer, tandis qu'il abandonnera à l'eau ses composés *cristalloïdes*, tels que le phosphate de potasse, le chlorure de sodium, la créatine, la créatinine, etc., avec d'autres substances de nature colloïde.

Il existe donc apparemment de l'acide phosphorique, de la potasse et de la magnésie à l'état colloïde, ou tout au moins jouissant des propriétés des corps colloïdes, lorsqu'ils font partie des tissus.

Il était intéressant de chercher si ces substances colloïdes pouvaient être préparées artificiellement, et j'ai réussi à obtenir de l'acide phosphorique et de la potasse colloïde, quoique jusqu'ici en très-faibles quantités. J'ai opéré en me servant d'un *dialyseur*, ou cercle de gutta-percha muni d'une feuille de papier parchemin à la façon d'un tambour. On fait flotter cet instrument sur de l'eau distillée, et l'on verse dans le dialyseur la dissolution sur laquelle il s'agit d'opérer. Le papier parchemin est un simple diaphragme colloïde, au travers duquel s'opère la diffusion. J'ai fait ainsi dialyser des mélanges de phosphate de soude et de chlorure de potassium, et, sans entrer dans les détails de l'expérience, j'ai finalement obtenu dans le

dialyseur un liquide ne contenant qu'une trace presque inappréciable de chlorure, et laissant par l'évaporation un résidu gommeux dans lequel il était à peine possible de distinguer au microscope quelques particules cristallines. Ce résidu gommeux en dissolution présentait les réactions des phosphates tribasiques et d'une très-faible proportion de potasse, qui m'a paru bien inférieure à celle qu'il faudrait pour la formation d'un phosphate. La petite quantité que j'ai pu obtenir du résidu gommeux m'a empêché d'en faire un examen approfondi. J'ai réussi cependant à bien constater l'existence de l'acide phosphorique colloïde, préparé artificiellement, en présence de traces de potasse qui devaient être aussi colloïdes. Sont-ce ces mêmes substances que l'on retrouve dans les tissus? Je serais porté à le croire, les vaisseaux sanguins étant de véritables dialyseurs, et le sang se trouvant constamment soumis à l'opération de la dialyse dans la circulation. Je ne voudrais cependant pas émettre une opinion positive à ce sujet.

J'ai déjà fait observer que tout tissu organisé doit nécessairement être composé de trois différents ordres de substances : le tissu proprement dit, le liquide nutritif et la dissolution des substances en voie d'élimination. Je vais maintenant expliquer comment je suis arrivé à séparer et à analyser ces trois classes de substances, et à déterminer ainsi la constitution chimique du tissu des muscles et des poumons.

Si l'on analyse un extrait aqueux d'un poids donné de tissu musculaire haché, et qu'on détermine le poids ou le volume de l'eau restée dans la masse fibreuse dont on a séparé l'extrait, on peut facilement calculer la composition de la fraction de l'extrait restée adhérente à cette portion fibreuse ou insoluble, le poids de l'eau obtenue par dessiccation représentant, sans erreur sensible, le volume de l'extrait. Étant donc donnée la composition de cette portion de l'extrait et celle de la masse fibreuse, si l'on

soustrait les résultats obtenus pour l'extrait de ceux qu'a donnés l'analyse du résidu fibreux, on obtiendra la composition du tissu musculaire insoluble, que j'appelle le tissu proprement dit ou à l'état de *maturité;* parce que son insolubilité, qu'on peut regarder comme le caractère le plus parfait de l'assimilation, lui donne la ténacité et l'élasticité nécessaires à l'exercice de ses fonctions. Ce tissu insoluble est un corps formé de molécules colloïdes composées des substances que j'ai déjà énumérées. Je le regarde comme une gelée organisée, qui aurait acquis en même temps sa structure et son insolubilité. Un liquide nutritif destiné à sa formation doit nécessairement se trouver présent dans le tissu, puisque le sang n'est pas en contact direct avec les molécules organisées. Ce liquide nutritif devra être composé des mêmes corps colloïdes existant dans les mêmes proportions que le tissu à l'état de maturité. Il m'a donc paru que, après avoir déterminé la composition de la partie insoluble d'un muscle, je pouvais calculer la composition de son liquide nutritif ; puis, en ajoutant deux à deux les proportions des substances composant ce liquide et celles qui forment le tissu insoluble, et en soustrayant le résultat ainsi obtenu des chiffres représentant les proportions des mêmes substances obtenues pour la composition de la totalité du muscle, je devais nécessairement trouver la composition de la portion du tissu en dissolution et en voie d'élimination. Le problème que je m'étais posé depuis si longtemps se trouvait ainsi résolu en théorie.

Pour établir la vérité de cette théorie, il fallait trois choses : démontrer que le liquide nutritif est entièrement colloïde ; obtenir une analyse directe de ce liquide et lui trouver la même composition que celle du tissu insoluble en maturité ; enfin démontrer que les substances en voie d'élimination étaient cristalloïdes, de manière à pouvoir passer par diffusion dans la circulation, comme le ferait l'eau d'un champ qui s'échapperait par un système de drai-

nage. L'un des résultats les plus intéressants de mon travail est justement le fait constaté par le moyen d'analyse précité, savoir que l'acide phosphorique et la potasse des substances en voie d'élimination existent précisément dans les rapports de 43 et 57, lesquels sont voulus pour former le pyrophosphate de potasse, ou originairement le phosphate tribasique neutre de potasse avec 2 équivalents de base, c'est-à-dire un sel parfaitement cristalloïde. C'est la première fois, je crois, qu'un composé ait été ainsi découvert dans un tissu, en rapprochant théoriquement les substances qui le constituent. Le nombre de mes analyses du tissu musculaire de différents sujets s'élève à sept, et dans chacune d'elles cette proportion de 43 d'acide phosphorique à 57 de potasse a été obtenue, sauf des différences rentrant dans les limites d'erreurs accordées à l'analyse. Il ne reste donc, à mes yeux, aucun doute de l'exactitude de ce résultat.

Dans le tableau suivant les quatre premières analyses s'appliquent au tissu musculaire de bœuf à l'état normal, les trois dernières au tissu musculaire humain pris sur des sujets morts de phthisie. Celles-ci ont donné le même résultat, quant aux proportions d'acide phosphorique et de potasse en voie d'élimination, que les muscles de bœuf. Les nombres obtenus sur 100 furent les suivants :

	Tissu musculaire de bœuf.				Tissu musculaire des tuberculeux.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Moy. totale.
Acide phosphorique.	43,8	43,7	41,7	40,4	43,2	42,9	42,7	42,7
Potasse...........	56,2	56,3	58,3	59,6	56,8	57,1	57,3	57,3

	Théorie. Pyrophosphate de potasse.
Acide phosphorique......	43
Potasse................	57

Il résulte de ce qui précède que la moyenne des sept analyses a donné 42,7 d'acide phosphorique et 57,3 de

potasse, pour les proportions de ces substances en voie d'élimination dans le tissu musculaire, tandis que pour le phosphate de potasse, soit pyrophosphate neutre tribasique, il faut 43 parties d'acide phosphorique et 57 de potasse. Aucun résultat chimique, il me semble, ne pourrait être plus positif, et nous avons ici comme une démonstration mathématique d'une théorie physiologique.

Les substances cristalloïdes organiques sont représentées dans mon travail par la proportion d'azote, calculée comme albumine, présente dans le muscle, indépendamment de l'albumine coagulable et de l'albumine assimilée. Je déterminai cet azote par l'évaporation d'une portion de l'extrait, après la séparation de l'albumine par la coagulation. En ajoutant un peu de sulfate de chaux à la liqueur, il fut facile de sortir le résidu de la capsule pour en estimer l'azote par la combustion. Je n'ai pas encore prouvé que ces matières azotées, non coagulables par la chaleur, sont entièrement cristalloïdes, mais elles contiennent la créatine, la créatinine et les autres substances cristallisables azotées ; et si, de plus, on prend en considération le résultat qui se rattache à l'acide phosphorique et à la potasse, on pourra bien en conclure avec un haut degré de probabilité que cette classe de substances existe à l'état cristalloïde dans le tissu musculaire.

Quant à la dissolution nutritive, j'ai dit qu'elle était composée entièrement de substances colloïdes, et c'est ce que je vais maintenant démontrer. D'abord l'albumine, qui en est le principal élément, est un des corps les plus colloïdes connus ; puis, en faisant dialyser, soit de l'extrait aqueux de tissu musculaire, soit du tissu musculaire haché menu, et mélangé d'eau, et en soumettant à l'analyse les portions obtenues ainsi à l'état colloïde, on obtient des résultats qui se rapprochent extrêmement de la composition théorique du liquide nutritif. La méthode d'analyse par la dialyse laisse encore malheureusement à désirer, bien que,

dans plusieurs de ces analyses, le rapport de l'acide phosphorique colloïde à l'albumine se soit trouvé être presque le même que celui que la théorie m'avait fourni. Je citerai ici le résultat d'une de ces analyses seulement, en le comparant à la composition moyenne du tissu fibreux insoluble (d'où celle du liquide colloïde est calculée théoriquement).

	Totalité des constituants colloïdes de 200 grammes de muscles de bœuf obtenus par la dialyse pendant vingt-quatre heures.		Composition moyenne du tissu fibreux.
	Trouvé à l'analyse.	Proportions calculées. Théorie.	
Albumine (de l'azote).	38,06	sur 5,74 d'album.,	sur 5,74 d'album.
Acide phosphorique...	0,375	0,056	0,051
Potasse..............	0,132	0,020	0,017

En résultat, cette analyse, qui donne la composition de la totalité de la matière colloïde (nutritive et en maturité), se rapproche extrêmement des chiffres obtenus par l'analyse pour la composition du tissu insoluble à l'état de maturité, par conséquent aussi de celle du liquide nutritif théorique. D'où je suis fondé à conclure que la dissolution qui nourrit les muscles est formée de substances colloïdes qui sont les mêmes et qui existent dans les mêmes proportions que celles qui forment le tissu insoluble, et que, par conséquent, la nutrition des muscles est une simple transformation morphologique du liquide nutritif de ces organes.

La moyenne obtenue des quatre analyses du tissu musculaire de bœuf a été comme il suit :

	Sur 200 grammes.			
	Tissu propre ou insoluble.	Matière nutritive.	Matière en voie d'élimination.	
Matière albumineuse...	28,070	5,745	3,70	
Acide phosphorique...	0,251	0,050	0,563	Pyrophosphate de potasse.
Potasse............	0,086	0,017	0,764	

De la nutrition du tissu musculaire dans la tuberculose.

L'état de maigreur excessive auquel le corps est le plus souvent réduit dans la phthisie montre bien clairement que la formation du tissu musculaire fait défaut dans cette maladie. Il s'agit de déterminer si cette circonstance est due simplement à une faiblesse ou à un manque d'activité dans le phénomène de la nutrition, ou bien si elle provient d'un changement dans les transformations chimiques auxquelles j'ai montré que la nutrition doit son existence. Si nous avons affaire seulement à une faiblesse ou à un manque d'activité dans le phénomène de la nutrition, on devra s'attendre à trouver que les relations entre les substances qui forment les muscles demeurent les mêmes qu'à l'état de santé; seulement la quantité absolue de ces substances sera moins forte. Un état réellement anormal de la nutrition musculaire devra, au contraire, être accompagné d'un changement dans les proportions relatives des substances qui constituent ce tissu.

Nous trouvons que la nutrition des muscles dans la phthisie est affectée surtout d'atonie. Elle est cependant aussi anormale jusqu'à un certain point, car, si l'on détermine la proportion d'eau que ces muscles contiennent, nous observons qu'elle se monte, pour 200 grammes de tissu, à 166gr,5, au lieu de 154 grammes présents à l'état sain. De plus, en examinant de près le tissu musculaire après la mort par la phthisie, on trouve en général, surtout dans les cas d'émaciation extrême, que ce tissu est mou et humide, quelquefois même tout à fait mouillé, au lieu d'être ferme et sec, comme la viande de boucherie, ou comme les muscles d'êtres humains qui ne sont pas morts tuberculeux. Il est difficile d'attribuer cet état d'humidité des muscles uniquement à l'augmentation d'eau, qui ne se monte qu'à 6,2 pour 100 du tissu. Le phénomène me pa-

raît devoir s'expliquer en admettant que dans ce cas l'eau n'est pas entièrement à l'état de combinaison colloïde, comme elle l'est dans le muscle sain. L'humidité en question devrait donc son existence en grande partie, sinon entièrement, à une portion de l'eau naturelle au tissu qui se trouverait dans un état physique anormal. L'existence d'un phénomène semblable expliquerait le ramollissement de la substance caséeuse des poumons affectés de tubercules. Je ne puis mieux expliquer ma pensée à ce sujet qu'en proposant comme exemple une gelée de gélatine qui paraîtrait sèche au toucher ; mais, si l'on versait sur cette gelée une forte dissolution de chlorure de sodium, on la verrait après quelques heures se ramollir et perdre entièrement sa consistance, au point que, si l'on enlevait alors la dissolution salée, le résidu ne serait plus de la gelée, mais se présenterait sous la forme d'une espèce de sirop très-épais dans lequel l'attraction colloïde de l'eau, si je puis m'exprimer ainsi, a disparu.

Mes analyses de tissu musculaire à la suite de la phthisie tuberculeuse sont au nombre de trois. La proportion d'albumine dans le tissu fibreux insoluble, calculée d'après l'azote, n'a été déterminée que dans une de ces analyses, et le résultat a été appliqué aux deux autres. J'ai déjà fait observer que j'ai obtenu dans ces cas les mêmes proportions réciproques d'acide phosphorique et de potasse en voie d'élimination que dans le muscle sain, mais la quantité d'albumine du liquide nutritif se trouva plus faible, dans la proportion de 4,548 à 5,745. En somme, un poids donné de muscle maigri par la phthisie se trouve avoir, à peu de chose près, la même composition que le muscle sain. Il contient seulement un peu plus d'eau, un peu moins d'albumine soluble et d'éléments fibreux en maturité, et moins de substances cristalloïdes en voie d'élimination.

De la nutrition du tissu pulmonaire à l'état normal et dans la phthisie.

1° *De la nutrition du tissu sain.* — Partant du même point de vue que dans le cas du tissu musculaire, je procédai par une méthode d'analyse tout à fait semblable à celle que j'avais adoptée précédemment ; 200 grammes de poumons de bœuf furent hachés menus et traités par 500 centimètres cubes d'eau distillée. On détermina l'albumine dans une portion de l'extrait ; le reste, évaporé à siccité, laissa un résidu qui fut incinéré et soumis à l'analyse. La masse insoluble retenue dans la mousseline fut pesée, desséchée et pesée de nouveau, puis l'azote qu'elle renfermait fut déterminé, et l'on analysa le résidu sec, après incinération. On détermina aussi le poids de l'eau retenue dans l'étoffe. Trois portions de poumons de bœuf, pris sur trois animaux différents, furent examinées de cette manière ; le tableau suivant montre la moyenne des résultats obtenus :

Tableau de la moyenne des résultats obtenus pour 200 grammes de tissu.

	Tissu propre.	Matière nutritive.	Matière en voie d'élimination.
Matière albumineuse...	19,895	13,029	1,410
Acide phosphorique....	0,481	0,314	0,058
Potasse..............	0,051	0,033	0,451
Soude...............	»	»	0,521
Chlore..............	»	»	0,439

Sur 200 grammes.

Eau.........	158
Graisse......	4,28

On aperçoit de suite, en examinant ce tableau, qu'il

existe une grande différence entre les proportions des substances en voie d'élimination, dans le muscle et dans le poumon, cette proportion dans le tissu pulmonaire étant de 11,4 d'acide phosphorique pour 88,6 de potasse (0,058 à 0,451), au lieu de 43 à 57. Je fus d'abord étonné de ce résultat, qui ne rappelait en rien la composition d'une substance cristalloïde, mais, en examinant la question de plus près, je ne tardai pas à reconnaître la cause très-probable de cette différence.

Dans une communication que je fis au journal médical de Londres, *The Lancet,* publiée dans le numéro du 2 février 1867, je proposai une explication du phénomène physiologique de la respiration, en faisant appel aux travaux de Graham. D'après ce savant, l'acide carbonique se meut très-facilement par voie de diffusion dans les milieux où il peut se dissoudre. J'en conclus que ce gaz, après s'être échappé du sang pendant la circulation pulmonaire, et s'être diffusé au travers du parenchyme des poumons en vertu d'une simple propriété physique, viendra s'exhaler dans les vésicules pulmonaires avec la vapeur aqueuse. Or, en traversant le poumon, ce gaz acide carbonique devra nécessairement se combiner avec toute substance alcaline qui se trouverait sur son passage. L'analyse du tissu pulmonaire m'a démontré que cet organe contient une proportion de potasse en voie d'élimination, infiniment plus forte que celle qu'il faudrait pour former un composé cristalloïde avec l'acide phosphorique; de même, la soude se trouve en plus grande quantité que n'en demanderait le chlore pour son élimination. Il faut donc nécessairement, il me semble, que l'acide carbonique en voie d'expiration ait transformé la plus grande partie de la potasse en carbonate; le reste aurait été éliminé comme phosphate; une modification intéressante dans la nutrition des poumons tuberculeux est, comme on le verra, tout à fait à l'appui de cette théorie. Le chlore passerait dans le sang sous la

forme de chlorure de sodium, et l'excès de soude se diffuserait dans la circulation en combinaison avec des acides organiques ou de l'acide carbonique. Il devra aussi exister dans le tissu pulmonaire une certaine proportion de substances cristalloïdes azotées, représentée en moyenne par 1gr,4 sur 200 grammes de tissu. Cette proportion est beaucoup plus faible que celle des corps cristalloïdes azotés que l'on trouve dans le tissu musculaire, et qui se monte à 3gr,7 pour 200 grammes de tissu. Ceci explique, il me semble, le fait que l'on connaît beaucoup mieux les substances cristalloïdes azotées des muscles que celles des poumons. La faible proportion de principes cristalloïdes azotés dans le tissu pulmonaire est remarquable, si l'on réfléchit que ce tissu contient une forte proportion d'albumine soluble qui en est la source, et qui se monte à 13 grammes environ (proportion un peu forte) au lieu de 5gr,7 que l'on retrouve dans 200 grammes de muscle. Cette anomalie apparente s'explique tout naturellement par le fait que la diffusion, qui préside à l'élimination, doit s'opérer beaucoup plus rapidement dans le cas des poumons que dans celui des muscles. En effet, si l'on se rappelle que l'organe respiratoire n'est autre chose qu'une membrane très-fine, abondamment pourvue de vaisseaux, il est évident que des substances cristalloïdes, qui se formeraient dans cette membrane, passeraient très-rapidement par diffusion dans le courant circulatoire; tandis que, dans le cas des muscles, les produits cristalloïdes, ayant une certaine distance à parcourir pour rencontrer des vaisseaux, il en résultera naturellement une accumulation de ces substances.

2. *De la nutrition du tissu pulmonaire tuberculeux.* — La première question à résoudre consistait à déterminer si ce tissu est réellement soumis à un phénomène de nutrition. Il m'a paru, avant d'entreprendre ce travail, que la substance appelée *tuberculeuse* doit nécessairement subir

un changement moléculaire, ou un procédé d'élimination et de renouvellement; autrement, comment expliquer l'absence d'odeur de putréfaction dans ces poumons, lorsque l'autopsie est pratiquée assez rapidement après la mort? La matière tuberculeuse, si elle existait comme corps inerte dans la cavité thoracique, se trouverait soumise aux conditions les plus favorables à la putréfaction, et cependant on ne peut supposer qu'elle subisse la décomposition putride pendant la vie. Examiner le mode de nutrition des poumons dans la tuberculose, c'était rechercher la forme sous laquelle l'élimination de ce tissu, ou plutôt de la substance caséeuse et du tissu fibreux s'opérait, ainsi que la composition du tissu insoluble et de la matière nutritive. Nous ignorons encore, si je ne me trompe, la forme que revêtent les produits cristalloïdes de l'albumine dans les poumons tuberculeux, mais nous savons que leur proportion se monte à environ $2^{gr},4$ sur 200 grammes de fragments de poumons, présentant peu ou point de parties saines et composés de tissu fibreux et de matière caséeuse. Nous trouvons donc plus de matières albumineuses cristalloïdes dans ce tissu que dans le poumon sain, fait qui s'explique par la diminution de la circulation dans le tissu morbide, d'où il résulte une accumulation de substances cristalloïdes en voie d'élimination. Mais ce qu'il y a de plus singulier dans le résultat que j'ai obtenu, c'est que l'acide phosphorique et la potasse, en voie d'élimination dans ces poumons tuberculeux, ne se trouvent plus dans la proportion normale de 11,4 à 88,6, mais dans celle de 47,7 d'acide phosphorique à 52,3 de potasse, résultat qui se rapproche extrêmement de la proportion de 43 à 57, ou du pyrophosphate de potasse, que l'on retrouve dans le tissu musculaire tant des sujets sains que des sujets tuberculeux. Il paraîtrait donc que l'absence d'acide carbonique du tissu pulmonaire morbide, et par conséquent de l'agent éliminateur de la potasse, a créé la nécessité de pourvoir à la nu-

trition par une autre méthode, et que le procédé normal a été remplacé par celui qui s'applique à la nutrition du tissu musculaire, le phosphate de potasse étant substitué au carbonate.

Le tableau suivant contient la moyenne des résultats de mes trois analyses du tissu pulmonaire tuberculeux :

	Pour 200 grammes.		
	Tissu propre ou insoluble.	Matière nutritive.	Matière en voie d'élimination.
Albumine............	15,72	7,06	2,388
Acide phosphorique....	0,289	0,130	0,276
Potasse..............	0,027	0,012	0,302
Soude........ (Total)	»	»	0,469
Chlore	»	»	0,452

Sur 200 *grammes.*

Eau.........	165
Graisse......	3,91

	En voie d'élimination.	Trouvé sur 100.	Théorie.	
Acide phosphorique....	0,276	47,7	43	Pyrophosphate de potasse.
Potasse........... ..	0,302	52,3	57	

L'état de ramollissement des poumons dans la tuberculose me paraît devoir son existence à la perte de la propriété que possède l'eau à l'état normal, de former un corps solide avec les autres substances qui concourent à la formation de ces tissus morbides, ou, en d'autres termes, à cette propriété de l'eau qui donne à une gelée de gélatine sa consistance. Cette propriété, que possèdent les tissus dans leur état normal, fait défaut dans la substance caséeuse en voie de ramollissement. On ne trouve que 3,5 pour 100 d'eau de plus dans le tissu morbide que dans le tissu sain ; ce n'est donc pas à un excès aussi faible de cette substance que peut être attribué le phénomène du ramollissement. L'analyse m'a prouvé qu'il n'est pas dû davantage à la formation de

matières grasses; le tissu pulmonaire sain pris sur le bœuf m'ayant donné 2,14 pour 100 de graisse, et le poumon humain tuberculeux 1,95 pour 100 de ces mêmes matières.

Conclusions.

Les résultats fournis par ce travail peuvent être résumés comme suit :

I. Le tissu musculaire et, par conséquent, tous les autres tissus animaux sont composés de trois classes de substances :

1° Celles qui forment le tissu proprement dit à l'état de maturité, et qui demeurent insolubles lorsqu'on fait un extrait du tissu ;

2° Celles qui forment le liquide nutritif, et qui sont destinées à être transformées en tissu insoluble; ces substances sont toujours à l'état colloïde;

3° Celles qui sont en voie d'élimination et représentent le détritus du tissu; elles sont cristalloïdes. — L'acide phosphorique et la potasse, dans cette troisième classe, se trouvent toujours dans la proportion de 43 à 57, proportion qui représente le pyrophosphate de potasse, ou le phosphate neutre tribasique qui aurait été converti en pyrophosphate pendant l'analyse.

II. On peut obtenir artificiellement de l'acide phosphorique colloïde, en faisant dialyser un mélange de phosphate de soude et de chlorure de potassium.

III. La formation du tissu musculaire en maturité, soit celui qui se substitue au détritus, est simplement le résultat d'une transformation morphologique de la dissolution nutritive colloïde.

IV. La proportion de potasse dans le tissu musculaire en voie d'élimination étant beaucoup plus forte que celle que l'on retrouve dans le tissu en maturité, on doit en conclure que le sang fournit au tissu une certaine quan-

tité de potasse, dont le but unique est l'élimination de l'acide phosphorique assimilé. Il serait impossible autrement de concevoir la formation du phosphate cristalloïde dont il a été question.

V. L'émaciation musculaire, qui a lieu habituellement dans la phthisie tuberculeuse, est due plutôt à une atonie ou à une faiblesse de la nutrition qu'à un changement de nature qui se serait opéré dans les phénomènes chimiques de la nutrition des muscles.

VI. La nutrition du tissu pulmonaire à l'état normal est caractérisée par le fait que l'acide phosphorique et la potasse en voie d'élimination ne se présentent plus dans les proportions d'un sel cristalloïde, et qu'il y a tout lieu de croire que la potasse est entraînée en dehors de l'organe, surtout par l'acide carbonique, sous forme de carbonate.

VII. Le tissu pulmonaire contient une beaucoup plus grande proportion d'albumine soluble coagulable et moins de matières albumineuses en voie d'élimination que le muscle, fait qui trouve son explication dans le manque de diffusibilité de l'albumine, et dans la facilité avec laquelle les matières azotées cristalloïdes peuvent passer dans la circulation pulmonaire.

VIII. Les poumons tuberculeux, presque exclusivement à l'état de tissu fibreux et de matière caséeuse, tels qu'on les trouve habituellement après la mort par la phthisie, sont soumis à un phénomène de nutrition, dans lequel la potasse n'est plus éliminée par l'acide carbonique, mais apparemment par l'acide phosphorique, ainsi que cela a lieu dans le cas de la nutrition du tissu des muscles. En effet, on retrouve dans le poumon tuberculeux ces substances en voie d'élimination dans les proportions approximatives du pyrophosphate. C'est à ce phénomène de nutrition que l'on doit attribuer l'absence de la putréfaction du tissu pulmonaire tuberculeux avant la mort.

Il résulte de l'ensemble de ce travail que l'on peut reconnaître dans la nature un phénomène cyclique de transformation de l'état cristalloïde à l'état colloïde, et *vice versa*. Les plantes s'emparent des substances cristalloïdes de la nature, et les transforment en matières colloïdes [1], qui, sous cette forme, servent de nourriture aux animaux. Celles-ci reviennent à l'état cristalloïde dans les sécrétions et dans les produits de la décomposition des tissus après la mort. C'est seulement sous la forme cristalloïde que ces substances peuvent se distribuer partout, dans la terre et dans l'eau, pour servir d'aliment aux plantes. Les animaux vont chercher les végétaux dont ils se nourrissent, en sorte que pour eux la locomotion remplace le phénomène de diffusion qui préside à la nutrition des plantes. Sans ce changement en cycle, il serait impossible de se rendre compte de la nutrition des plantes et des animaux.

L'ACIDE CARBONIQUE DU VÉSUVE;

PAR M. DIEGO FRANCO,
Adjoint à l'Observatoire du Vésuve.

DIVISIONS DE CE MÉMOIRE.

I. L'acide carbonique au centre du Vésuve et aux bouches centrales d'éruption.

II. L'acide carbonique sous les laves de la grande éruption du 15 novembre 1868, à l'état de fumerolles.

III. L'acide carbonique dans la lave courante de l'éruption de 1871.

---

[1] Voyez *Archives*, t. XLI, p. 350, juillet 1871.

I. — L'Acide carbonique au centre du Vésuve et aux bouches centrales d'éruption.

Je m'occupe depuis longtemps des émanations volcaniques, et particulièrement de l'acide carbonique ou des mofettes. J'ai commencé à étudier les émanations au pied du Vésuve, à Torre del Greco, au bord de la mer, et l'acide carbonique intermittent à l'église de Santa Maria del Principio. J'ai aussi observé les émanations des eaux de Castellamare et celles du rivage de Naples. J'ai fait pendant près de deux mois, trois fois par jour, à 10 heures du matin, à 3 heures et à 10 heures du soir, des observations sur les émanations d'acide carbonique du puits artésien de notre palais royal; j'ai étudié tous les autres puits artésiens de Naples, dus à M. Aristide Mauget, ingénieur français, et j'ai constaté que tous donnaient plus ou moins d'acide carbonique. J'ai eu aussi connaissance de l'acide carbonique du puits artésien de Rochefort, en France, percé sous l'habile direction de M. Jules Dez (1). J'ai fait pendant très-longtemps des études quantitatives sur les émanations de la source sulfureuse de Santa Lucia. Je n'ai, en outre, laissé échapper aucune occasion, autant du moins que me l'ont permis mes moyens, d'étudier l'émanation d'acide carbonique de la grotte du Chien, de celle de l'Ammoniaque, du lac d'Agnano, des étuves de San Germano, de la grotte de Soufre, de la petite et de la grande solfatare de Pouzzoles. J'ai été aussi à même d'observer les émanations de lieux non volcaniques, les eaux des environs d'Altamura, mon pays, où j'ai vu cependant, à Anguangola, une belle grotte de stalactites et de stalagmites calcaires, dans laquelle l'eau courante était chargée d'acide

---

(1) Le puits de Rochefort a 860 mètres de profondeur, et l'eau jaillit jusqu'à 8 mètres au-dessus du sol, avec une température de 42 degrés C.

carbonique. En un mot, partout où j'ai ouï dire qu'existait une émanation de gaz, je m'y suis rendu pour l'observer.

Dans mes études sur l'acide carbonique dégagé par la terre, j'ai mis tous mes soins à observer les variations qualitatives et quantitatives dues aux agents atmosphériques, et spécialement à l'action des vents, à la pression, à la température et à la pluie; or j'ai pu constater que les émanations, quant à leur origine, se ressemblent toutes, et ne diffèrent que par les conditions diverses des lieux qui les produisent. Ainsi l'acide carbonique libre du puits artésien du palais royal et des autres sources naturelles a l'eau pour véhicule et apparaît à l'état liquide, tandis que l'acide carbonique de la grotte du Chien et des étuves de San Germano, bien qu'entraîné aussi par l'eau, se montre à l'état de vapeur, par suite de la haute température de l'action volcanique. Du reste, presque toutes les fumerolles des Champs phlégréens, qui fournissent continuellement de l'eau réduite en vapeur, me paraissent autant de sources thermales naturelles, dégageant de l'acide carbonique, seul ou accompagné d'hydrogène sulfuré (1).

Passons maintenant à l'acide carbonique central du Vésuve. Dans mes premières excursions au grand cône du Vésuve, commencées en 1864, j'avais constaté que toute la fumée qui s'en échappe continuellement n'est autre chose, en grande partie, que de l'eau réduite en vapeur. Partant de là, et laissant de côté les autres produits, je pensai

---

(1) M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LII, p. 1; 1833) a fait connaître les résultats de ses analyses sur les produits gazeux des volcans de l'Équateur.

Il y constate la présence: 1° de la vapeur d'eau; 2° de l'acide carbonique; 3° de l'acide sulfhydrique en faible proportion; 4° de traces de soufre en vapeur; 5° accidentellement, celle de l'acide sulfureux.

Il y signale l'absence de l'acide chlorhydrique, de l'azote et celle de l'hydrogène.

que le Vésuve pouvait être considéré comme une grande source, comme un puits artésien naturel, et dès lors je conçus la pensée de l'existence de l'acide carbonique à son centre.

1. Dans cette hypothèse, je profitai, le 23 août 1867, du calme du Vésuve pour faire mes observations. Dans cette ascension, je constatai, par une analyse qualitative et quantitative, qu'il y existait de l'acide carbonique accompagné d'un peu d'acide sulfureux. Voici cette analyse, communiquée à l'Académie des Sciences de Paris (1) :

Acide carbonique et traces d'acide sulfureux.	5,38
Oxygène.....	18,46
Azote.....	76,16
	100,00 (2)

2. Dans l'ascension du 21 février 1868, le Vésuve étant en éruption, je trouvai de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux sur le cône adventif principal, grondant encore, et sur toutes les fumerolles qui avoisinent le centre. Voici

(1) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances des 20 et 27 janvier 1868.

(2) Les ascensions que j'ai faites au Vésuve seront publiées, je tiens à le déclarer, aussitôt que mes moyens me le permettront : je parlerai alors spécialement de l'état du Vésuve et de ses produits au moment des observations, de toutes les analyses des gaz, faites sur les lieux ou en laboratoire, de la pression et de la température de l'atmosphère, de la température des fumerolles et des aspirations que j'y ai effectuées dans l'eau distillée et dans d'autres liquides.

Les émanations gazeuses, dans le cratère principal ou dans toute autre fumerolle, ont été recueillies par moi au moyen d'un aspirateur. Pour les recherches quantitatives, j'ai soumis les produits à l'ébullition dans divers réactifs : dans l'eau de chaux, par exemple, pour reconnaître l'acide carbonique, dans le nitrate d'argent pour les chlorures, dans le chlorure de baryum pour les sulfates, etc.

Je ne dirai, pour le moment, que ce qui me paraît de nature à prouver l'existence de l'acide carbonique central.

une des analyses du gaz recueilli sur le cône éruptif, faite au laboratoire avec le professeur Ubaldini (¹) :

Acide sulfureux	3,21
Acide carbonique	5,50
Oxygène	17,88
Azote	73,41
	100,00

Analyse des fumerolles voisines du centre, faite sur les lieux :

Acide sulfurique et acide carbonique	18,30
Oxygène	15,49
Azote	66,21
	100,00

3. Dans l'ascension du 23 avril 1868, faite pendant une éruption du Vésuve en compagnie de M. Gosselet, géologue français, je constatai partout la présence de l'acide carbonique, et spécialement dans la bouche d'éruption située à la base du cône adventif principal, sur le versant nord-nord-est, au milieu d'une émanation extraordinaire d'acides chlorhydrique et sulfureux, tout à fait irrespirable et suffocante.

4. Le 30 avril, l'éruption continuant encore, je fis une nouvelle ascension, accompagné d'un géologue français, M. de Verneuil, et de M. Guiscardi. Je fis constater par ces éminents géologues l'existence de l'acide carbonique dans le voisinage du centre d'éruption. Aussitôt après leur départ pour Pompéi, je m'empressai de procéder, à l'ouest de l'ancien cratère, dans une fumerolle profonde et grondant encore, à l'analyse quantitative de l'acide sulfureux recueilli sur la fissure de janvier 1868 et dont la tem-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 29 juin 1868.

pérature était assez élevée pour fondre le zinc. Voici cette analyse :

Gaz analysé		17,00 cc
Après l'absorption de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux par la potasse		15,50
Après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse		12,50
Acide sulfureux et acide carbonique	8,82	
Oxygène	17,64	
Azote	73,54	
	100,00	

5. Le 7 mai 1868, le Vésuve étant en éruption, je mesurai, au moyen du baromètre, la hauteur du nouveau cône adventif principal ([1]). Je montrai alors à MM. de Verneuil et Gosselet, qui m'accompagnaient dans cette nouvelle ascension, la fumerolle profonde dont j'ai déjà parlé, située à l'ouest, sur la fissure de janvier 1868, à peu de distance de la base du cône central, et dont la température était assez élevée pour fondre le plomb. Les gaz que j'y recueillis au moyen de mon aspirateur me donnèrent dans l'eau de chaux un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique avec effervescence. Voici l'analyse quantitative faite sur les lieux mêmes :

Gaz employé		14,50 cc
Après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse		13,70
Après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse		11,00
Acide sulfureux et acide carbonique	5,51	
Oxygène	18,62	
Azote	75,87	
	100,00	

([1]) Le nouveau cône adventif dépassait alors l'ancien cratère de 67 mètres et l'altitude du Vésuve au-dessus du niveau de la mer était de 1287 mètres.

6. Dans l'ascension du 5 juin 1868, le Vésuve étant dans la phase strombolienne, selon l'expression heureuse de l'éminent Charles Sainte-Claire Deville, je constatai, comme précédemment, l'existence de l'acide carbonique dans tout le voisinage du centre d'éruption. Voici l'analyse que je fis alors de la profonde fumerolle de l'ouest :

Gaz employé	14,90 cc
Après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse	14,60
Après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse	11,60

Acide carbonique	2,01
Oxygène	20,13
Azote	77,86
	100,00

7. Le 11 juillet 1868, le Vésuve étant encore dans la phase strombolienne, je recueillis également de l'acide carbonique dans le voisinage du foyer principal. Voici l'analyse des gaz de la fumerolle profonde du nord-est, recueillis sur la fissure de décembre 1867 :

Gaz employé	14,20 cc
Après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse	13,90
Après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse	11,00

Acide carbonique	2,11
Oxygène	20,42
Azote	77,47
	100,00

8. Le 17 octobre 1868, le Vésuve paraissant presque calme, je trouvai, près du centre, de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Voici l'analyse

quantitative que j'ai faite de la fumerolle colorée qui se trouve à l'est de l'ancien cratère :

Gaz employé	14,60 cc
Après l'absorption des acides carbonique et sulfureux par la potasse	13,50
Après l'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse	10,80 [1]

Acides sulfureux et carbonique	7,53
Oxygène	18,35
Azote	74,12
	100,00

9. Dans l'ascension du 24 octobre 1868, faite en pleine activité strombolienne, avec M. Cappellini, l'éminent professeur de géologie de Bologne, je constatai la présence de l'acide carbonique dans le voisinage du centre d'éruption, au nord-ouest de l'ancien cratère. En voici une analyse :

Acide carbonique	2,14
Oxygène	19,29
Azote	78,57
	100,00

10. Le 2 décembre 1868, après le grand incendie du 15 novembre, je profitai du calme parfait du Vésuve pour constater qualitativement la présence de l'acide carbonique auprès du foyer principal, dans un trou profond situé à l'ouest, sur la fissure de janvier 1868. Voici l'essai quantitatif fait sur les lieux :

Acide carbonique	5,79
Oxygène	19,56
Azote	74,65
	100,00

[1] Les diverses quantités de gaz employés ayant été traitées de la même manière dans toutes les analyses suivantes, je ne donnerai plus désormais que les quantités centésimales.

11. Le 4 février 1869, le Vésuve étant tranquille, je montai sur la cime du nouveau cône principal et je constatai dans l'eau de chaux, au moyen de l'aspirateur, l'existence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux dans la colonne de vapeur aqueuse qui s'en échappait. Je fis sur les lieux l'analyse quantitative suivante :

Très-peu d'acide sulfureux, plus d'acide carbonique...........	3,33
Oxygène....	19,33
Azote......................	77,34
	100,00

Une fumerolle colorée, à haute température, à l'est de l'ancien cratère, m'a fourni l'analyse suivante :

Peu d'acide sulfureux, plus d'acide carbonique.................	6,00
Oxygène.....................	18,00
Azote.......................	76,00
	100,00

J'ai été assez heureux, dans cette même excursion, pour constater qualitativement la présence de l'acide carbonique avec l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique à la bouche d'éruption restée ouverte, à la moitié environ du grand cône nord-nord-ouest, après le mémorable incendie du 15 novembre 1868. Les fissures qui se trouvaient au-dessus et au-dessous de ladite bouche donnaient également de l'acide carbonique.

12. Le 19 février 1869, le Vésuve étant en repos, je fis une nouvelle ascension en compagnie d'un jeune Russe, M. Louguinine, attaché au laboratoire de Chimie du Collége de France. Nous constatâmes qualitativement la présence des acides carbonique, chlorhydrique et sulfureux dans tous les environs du centre d'éruption. Voici l'essai

quantitatif, fait à l'est de l'ancien cratère, sur une fumerolle colorée dont la température était assez élevée pour fondre le zinc :

Acide sulfureux et acide carbonique	13,28
Oxygène	16,08
Azote	70,64
	100,00

13. Dans l'ascension du 9 avril 1869, au moment du calme du Vésuve, je trouvai de l'acide carbonique au centre d'éruption, c'est-à-dire au sommet du nouveau cône principal et aux autres fumerolles voisines du foyer d'éruption. Voici l'essai fait sur une fumerolle située à l'est de l'ancien cratère, et dont la température était très-élevée :

Peu d'acide sulfureux, plus d'acide carbonique	4,66
Oxygène	18,66
Azote	76,68
	100,00

14. Le 26 avril 1869, le Vésuve étant dans un calme complet, je constatai qualitativement, avec MM. de Verneuil, Fouqué, Mouget et Guiscardi, la présence de l'acide carbonique et d'une très-faible quantité d'acide chlorhydrique au nord de l'ancien cratère, dans une fissure de 1868, dont la température était assez élevée pour fondre le zinc. Essai quantitatif fait sur les lieux :

Acide carbonique	3,33
Oxygène	12,56
Azote	84,11
	100,00

15. Dans l'ascension du 1er juin 1869, faite pendant le repos du Vésuve, avec MM. Mouget et Vey, nous constatâmes qualitativement la présence des acides carbonique,

chlorhydrique et sulfureux, sur le nouveau cône principal. Voici l'essai fait au nord-ouest de l'ancien cratère :

Acide carbonique	2,08
Oxygène	19,42
Azote	78,50
	100,00

16. Le 6 juillet 1869, le Vésuve étant complétement calme, MM. Brioschi, Stoppani, quelques autres professeurs et les élèves de l'Institut technique de Milan, constatèrent avec moi, au nord de l'ancien cratère, la présence des acides carbonique, chlorhydrique et sulfureux.

17. Le 22 juillet, le Vésuve étant encore en repos, M. Gorceix et moi trouvâmes de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux au sommet du nouveau cône principal, ainsi que dans toute la partie septentrionale avoisinant le centre d'éruption. Essai quantitatif fait au nord-est, sur la fissure de décembre 1867 :

Acide sulfureux et acide carbonique	6,66
Oxygène	17,77
Azote	75,57
	100,00

18. Le 5 décembre 1869, le Vésuve étant calme, je constatai qualitativement auprès du centre d'éruption, au nord de l'ancien cratère, la présence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Essai quantitatif fait au nord-est :

Très-peu d'acide sulfureux, plus d'acide carbonique	4,58
Oxygène	19,08
Azote	76,34
	100,00

19. Le 31 janvier 1870, le Vésuve étant en repos et cou-

vert de neige, je constatai néanmoins au centre [1], c'est-à-dire au sommet du nouveau cône principal, ainsi que dans la partie septentrionale de l'ancien cratère, la présence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Voici l'essai quantitatif d'une fumerolle aqueuse située au nord-ouest :

Acide carbonique.............	1,60
Oxygène....................	19,35
Azote......................	79,05
	100,00

20. Le 2 avril 1870, le Vésuve étant tranquille, je trouvai également, au centre d'éruption et dans la partie septentrionale, où je recueillis le gaz sous le mercure, de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Voici un des essais que j'ai faits au laboratoire :

Acide chlorhydrique...........	2,14
Acide sulfureux..............	2,61
Acide carbonique.............	1,42
Oxygène....................	17,61
Azote......................	76,22
	100,00 [2]

21. Dans l'ascension du 6 mai 1870, le Vésuve étant en

[1] Quand le froid est vif, l'acide carbonique des fumerolles centrales diminue.

[2] Ces mélanges gazeux étaient soumis, pour le dosage, à l'action des absorbants; aussi leur séparation était-elle difficile, et quelquefois même impossible, par suite de l'absence d'un grand bain de mercure : mes analyses étaient donc fréquemment ou douteuses ou nulles. Pour les rendre exactes et faciles, j'attachais à un fil de platine très-mince un cristal de sulfate de soude que j'introduisais, à travers le mercure, dans le tube gradué contenant le mélange gazeux, et après l'absorption de l'acide chlorhydrique je le retirais au dehors. J'employais de la même manière une petite boule de bioxyde de plomb, pour absorber l'acide sulfureux. Quant à l'acide carbonique et à l'oxygène, je les isolais facilement ensuite par la méthode ordinaire.

repos, je constatai encore la présence de l'acide carbonique et des acides chlorhydrique et sulfureux, comme dans mes ascensions précédentes. Essai quantitatif :

Acide chlorhydrique...........	3,00
Acide sulfureux...............	2,25
Acide carbonique..............	3,00
Oxygène......................	18,04
Azote........................	73,71
	100,00

22. Le 22 août 1870, le Vésuve étant calme, je continuai à trouver l'acide carbonique et les acides chlorhydrique et sulfureux au centre. Essai quantitatif du gaz recueilli au nord de l'ancien cratère :

Acide chlorhydrique...........	1,98
Acide sulfureux...............	1,32
Acide carbonique..............	3,97
Oxygène......................	21,85
Azote........................	70,88
	100,00

23. Le 1er octobre 1870, le Vésuve étant tranquille, je constatai, comme dans les ascensions précédentes, la présence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Voici un essai quantitatif fait sur les lieux, au nord, dans une fumerolle dont la température était très-élevée :

Acide sulfureux, plus d'acide carbonique..	3,48
Oxygène.........................	24,41
Azote...........................	72,11
	100,00 (1)

(1) Dans toutes les analyses des émanations volcaniques que j'ai faites, j'ai toujours trouvé l'oxygène dans des proportions inférieures à celles de

24. Dans l'ascension du 27 janvier 1871, le Vésuve étant en éruption, je constatai qualitativement la présence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux près du nouveau cône d'éruption, vers le nord, sur le bord de l'ancien cratère. Essai quantitatif fait au sud-ouest de l'ancien cratère :

Acide carbonique	4,07
Oxygène	18,60
Azote	77,33
	100,00

25. Enfin, le 13 avril 1871, le Vésuve étant en éruption, je constatai encore qualitativement la présence abondante de l'acide carbonique, avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, jusque sur le nouveau cône marginal en éruption, où je fis sur l'eau l'essai quantitatif suivant :

Acides sulfureux et carbonique	16,86
Oxygène	16,27
Azote	66,87
	100,00

Cette longue série d'observations, qui comprend deux périodes de calme et deux périodes d'éruptions, permet évidemment de considérer comme certaine l'existence continuelle de l'acide carbonique au centre du Vésuve, associé le plus souvent à l'acide sulfureux et à l'acide chlorhydrique. Est-ce là un fait déjà connu ou nouveau dans la science ? Je n'entrerai point, pour abréger, dans le champ de l'histoire; il me suffira de citer les paroles de savants dont on ne peut récuser l'autorité pour tout ce qui a rapport à la géologie volcanique.

l'air normal. Les ascensions des 22 et 23 novembre m'ont cependant fourni de l'oxygène en excès, après l'absorption complète de l'acide carbonique par la potasse. Dans d'autres analyses, que je ne donne pas ici, pour abréger, l'oxygène a atteint jusqu'à 28 pour 100.

M. de Verneuil, l'éminent géologue français à qui, ainsi que je l'ai dit plus haut, j'ai fait constater plusieurs fois sur les lieux mêmes la présence continuelle de l'acide carbonique durant l'éruption de 1868, à peine arrivé à Paris, daignait annoncer à l'Académie des Sciences la découverte que j'avais faite : « D'après le savant napolitain (D. Franco), dit-il, toutes les fumerolles, même les plus voisines du foyer principal, ont donné de l'acide carbonique (1). »

Le même M. de Verneuil, dans une Note publiée dans le *Bulletin de la Société géologique de France*, annonçait de nouveau et plus longuement la présence de l'acide carbonique au centre du Vésuve. Voici ses paroles : « D. Diego Franco, qui s'occupe de l'étude des produits gazeux du Vésuve, avec les encouragements de notre collègue M. Charles Sainte-Claire Deville et de M. Palmieri, a observé un fait intéressant : c'est que, dans la dernière éruption, les fumerolles les plus voisines du foyer principal ont donné de l'acide carbonique. Il a fait en notre présence l'expérience suivante : il a introduit le gaz d'une fumerolle dans un vase rempli de chaux ; l'eau s'est troublée et est devenue blanche ; puis le carbonate de chaux ainsi formé a été dissous avec effervescence par l'acide chlorhydrique qu'il y a introduit. Le point où nous avons recueilli le gaz était à 12 mètres du pied du cône, situé au-dessus d'une des coulées principales de cette année, celle du 3 janvier. La température en était encore assez haute pour que nous ayons pu y fondre du plomb (2). »

M. Gosselet, l'éminent géologue français, après m'avoir cité plusieurs fois, annonçait ainsi à la Société impériale

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 25 mai 1868.

(2) *Bulletin de la Société géologique de France*, 2e série, t. XXV, p. 808, séance du 15 juin 1868.

des Sciences et Arts de Lille l'existence de l'acide carbonique central du Vésuve : « C'est le cas de mentionner ici une découverte intéressante faite par D. Diego Franco. Il a constaté de l'acide carbonique dans les fumerolles qui se dégagent des points où l'activité volcanique est encore très-intense. Jusque-là on avait cru que ce gaz caractérise uniquement les dernières phases de l'activité éruptive (1). »

M. le professeur Palmieri, en faisant l'historique de la période éruptive 1867–1868, rapportait ainsi à l'Académie des Sciences physiques et mathématiques de Naples le même fait, c'est-à-dire l'existence de l'acide carbonique central : « Cette grande abondance d'acide carbonique, associé, en pleine éruption, à des acides plus énergiques, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux, à la température la plus élevée, est un fait tout nouveau ou du moins qui est bien observé pour la première fois. M. Ch. Deville avait bien signalé, à la fin de 1855, quelques fumerolles dégageant de l'acide carbonique, mais c'étaient des fumerolles anciennes, presque éteintes et qui semblaient parvenues à l'état de mofettes. Quant à l'acide carbonique aspiré à la sortie de la lave, là où l'activité volcanique a atteint son plus haut degré, je ne crois pas qu'il en ait été fait mention jusqu'à ce jour (2). »

Je ne passerai pas non plus sous silence les citations dont a été l'objet ma découverte de l'acide carbonique central du Vésuve de la part de MM. Palmieri et Guiscardi ; dans les cours faits par ces éminents professeurs. Il est donc temps d'abandonner cette antique croyance, qui admettait que les mofettes ou l'acide carbonique ne se mon-

---

(1) *Mémoires de la Société impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille*, 3e série, t. VI, p. 6, année 1863, séance du 19 juin 1868.

(2) *Atti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche*, t. IV, p. 17, séance du 11 avril 1868.

trent que loin du centre après les grandes éruptions, et que ce n'est là que le dernier effort de la phase éruptive ([1]).

Recherches de l'acide carbonique aux bouches d'éruption excentriques, c'est-à-dire à la base du Vésuve.

Je ne crois pas que personne se soit voué avec plus d'ardeur que moi à la recherche de l'acide carbonique devant les bouches d'éruption.

1. Dans mon excursion du 17 mars 1868 sur les bouches de l'éruption orientale à la base du Vésuve, dans la direction de Bosco Reale et de Pompéi, je poussai la recherche de l'acide carbonique à un tel point, que mes habits et mes appareils furent brûlés ; et cependant toutes mes recherches furent vaines ([2]).

2. Dans celle du 17 avril 1868, faite, en compagnie de M. Gosselet, sur les mêmes bouches éteintes, nous constatâmes néanmoins une température élevée; quelques-unes étaient encore incandescentes, mais toutes étaient sèches, c'est-à-dire sans vapeur aqueuse; nous n'avons pu trouver ni trace d'acide chlorhydrique ni émanation d'acide carbonique : il n'y avait probablement pas la moindre communication avec l'activité centrale.

3. Le 17 novembre 1868, je visitai les bouches d'éruption du grand incendie du 15 du même mois, au pied du Vésuve, dans l'Atrio del Cavallo, au nord-nord-ouest. Toutes les recherches d'acide carbonique que je pus faire, à la plus grande des bouches éruptives, n'amenèrent également que des résultats négatifs.

([1]) J'expliquerai, dans mon travail sur l'origine des mofettes, les causes de l'acide carbonique qui se manifeste au pied du Vésuve après les grandes éruptions.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 29 juin 1868.

4. Dans l'excursion du 3 décembre 1868, sur les mêmes bouches déjà éteintes, je constatai diverses proéminences et une haute température; quelques-unes étaient encore incandescentes; mais toutes étaient sèches, c'est-à-dire sans vapeur aqueuse, n'offrant que des traces d'acide chlorhydrique, sans la moindre apparence d'acide carbonique.

De tout ceci l'on peut déduire :

1° Que les bouches d'éruption excentriques, c'est-à-dire celles qui se trouvent au pied du Vésuve, n'ont pas donné d'acide carbonique, du moins d'après les recherches faites jusqu'à ce jour ;

2° Que les mêmes bouches excentriques deviennent sèches après leur extinction.

Je ferai observer ici que la recherche qualitative de l'acide carbonique, comme je l'ai déjà dit, consiste à aspirer la fumée et à la faire arriver dans l'eau de chaux pour obtenir un précipité ou un carbonate soluble dans les acides avec effervescence. L'eau de chaux n'ayant pu me donner de précipité dans les aspirations que j'ai faites aux bouches d'éruption situées au pied du Vésuve, on pourrait croire que la présence et l'abondance de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux en ont empêché la formation; mais, comme j'ai toujours obtenu un tel précipité au sommet du Vésuve et en présence d'une grande quantité de ces mêmes acides, j'en attribue plutôt la cause à la haute température dans laquelle se trouvaient ces acides. Cette température, qui est certainement plus élevée que celle des bouches centrales d'éruption, aurait bien pu empêcher la formation du précipité dans l'eau de chaux. Quoi qu'il en soit, il importe de répéter ces recherches dans d'autres conditions et avec d'autres moyens que ceux dont je me suis servi. En second lieu, je me permettrai de faire observer que les bouches centrales d'éruption, en s'éteignant, restent sèches parfois, et, se ressentant ainsi plus ou moins de l'activité du centre, donnent néanmoins de la vapeur avec de l'acide carbonique.

II. — L'ACIDE CARBONIQUE DANS PRESQUE TOUTE LA COULÉE DE LAVES DE LA GRANDE ÉRUPTION DU 15 NOVEMBRE 1868, A L'ÉTAT DE FUMEROLLES.

1. *Excursion du* 24 *novembre* 1868 *dans le Fosso della Vetrana.* — L'éruption était presque éteinte, l'acide sulfureux arrivait à l'Observatoire, et souvent encore il me semble sentir l'hydrogène sulfuré. Je partis pour la Vetrana en passant par l'Ermitage, et j'observai les fumerolles loin des bords de la coulée de lave qui passait au-dessous de l'Observatoire : toutes donnaient beaucoup de vapeur d'eau, qui rougissait le papier de tournesol bleu et n'altérait nullement le rouge ni celui d'acétate de plomb. J'aspirai la vapeur de ces fumerolles dans l'eau de chaux et j'obtins un précipité abondant, soluble dans l'acide chlorhydrique avec effervescence. Je constatai donc partout qualitativement la présence de l'acide carbonique ([1]).

2. *Excursion du* 4 *décembre* 1868 *dans la Vetrana.* — L'éruption était déjà finie depuis le 26 novembre et cependant toutes les fumerolles du Fosso della Vetrana donnaient encore de l'acide carbonique, constaté par des aspirations faites dans l'eau de chaux. Voici l'essai quantitatif d'une fumerolle colorée en blanc par le chlorure de sodium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Cette fumerolle était acide et non alcaline, et elle ne contenait pas d'hydrogène sulfuré; sa température était assez élevée pour fondre le zinc et une baguette de verre ayant quelques millimètres de diamètre.

Acide carbonique	11,40
Oxygène	16,10
Azote	72,50
	100,00

([1]) Je ne rapporte, de toutes les recherches faites dans le Fosso della Vetrana, que celles qui ont rapport à l'acide carbonique : les autres seront publiées dans un ouvrage spécial.

Ayant conçu le doute que la combustion des arbres pouvait bien avoir influé sur la production de l'acide carbonique, je m'avançai sur les laves fumantes, jusqu'au milieu du Fosso della Vetrana, loin de toute végétation, et j'y trouvai également de l'acide carbonique en abondance. Voici les essais quantitatifs faits sur des fumerolles semblables aux précédentes, mais à une plus grande altitude :

Acide carbonique	10,66
Oxygène	18,00
Azote	71,34
	100,00

Analyse d'une fumerolle encore plus élevée :

Acide carbonique	9,45
Oxygène	17,63
Azote	72,92
	100,00

3. *Excursion du* 3 *février* 1869 *dans le Fosso della Vetrana.* — De l'Observatoire, les fumerolles della Vetrana semblaient déjà perdre de leur activité, parce qu'elles fumaient peu. J'y descendis donc et trouvai aux fumerolles habituelles une température encore assez élevée pour fondre le zinc ; elles rougissaient très-peu le papier de tournesol bleu ; l'acide chlorhydrique aspiré dans le nitrate d'argent n'offrait que des traces ; le papier de tournesol rouge, pas plus que celui d'acétate de plomb, n'était altéré. Quelques-unes de ces fumerolles ne fumaient plus ou ne donnaient plus de vapeur aqueuse, puisqu'une lame de verre bien essuyée ne fut nullement ternie par leur voisinage; dès lors elles ne contenaient plus d'acide carbonique : c'étaient des fumerolles sèches, comme l'a si bien dit l'éminent professeur français Ch. Sainte-Claire

Deville. D'autres, au contraire, fumaient un peu et donnaient de la vapeur d'eau : celles-ci contenaient encore un peu d'acide carbonique. En voici une analyse quantitative :

Acide carbonique	2,77
Oxygène	19,44
Azote	77,79
	100,00

4. *Excursion du 5 décembre* 1868. — Je suivis la coulée de lave du grand incendie du 15 novembre 1868, à l'état de fumerolles, commençant au Fosso Faraone jusque auprès de S. Giorgio a Cremano.

Ayant formé la résolution bien arrêtée de suivre le cours entier de la lave et d'en mesurer l'étendue, toujours à la recherche de l'acide carbonique, je partis de l'Ermitage pour le Fosso Faraone ; de là je me dirigeai par le Fosso Cutrell, par la plaine delle Novelle, jusqu'à l'extrémité de la lave fumante, affrontant tous les obstacles que je rencontrais à chaque pas dans ces lieux impraticables. Les nombreuses fumerolles que j'observai dans cette longue excursion, presque toutes avec le chlorhydrate d'ammoniaque, jouissaient d'une température élevée et étaient acides comme celles della Vetrana; toutes contenaient qualitativement de l'acide carbonique. Voici les essais quantitatifs :

1° Sur le Fosso Cutrell :

Hydrogène sulfuré	00,00
Acide carbonique	4,05
Oxygène	18,24
Azote	77,71
	100,00

2° Dans la plaine delle Novelle, voisine de l'église anéantie de S. Michel :

Hydrogène sulfuré	00,00
Acide carbonique	3,37
Oxygène	18,24
Azote	78,39
	100,00

3° A l'extrémité des laves, près de S. Giorgio a Cremano :

Hydrogène sulfuré	00,00
Acide carbonique	3,42
Oxygène	18,49
Azote	78,09
	100,00

5. *Nouvelle excursion, le 6 février* 1869, *sur les fumerolles des laves de l'Ermitage à S. Giorgio a Cremano.* — Dans toutes les fumerolles dont j'ai recueilli les produits dans l'eau de chaux, j'ai obtenu un précipité soluble avec effervescence, ce qui prouvait encore l'existence de l'acide carbonique partout. Voici quelques essais quantitatifs :

1° Au commencement delle Novelle :

Hydrogène sulfuré	00,00
Acide carbonique	1,47
Oxygène	18,38
Azote	80,15
	100,00

2° Au milieu delle Novelle :

Acide carbonique	2,73
Oxygène	18,49
Azote	78,78
	100,00

3° A l'extrémité de la lave, près de la chapelle Farina :

Acide carbonique	3,33
Oxygène	18,00
Azote	78,67
	100,00

6. *Excursions du 2 mars 1869 dans la Vetrana.*—Les fumerolles que j'observais habituellement avaient une température assez élevée pour fondre le plomb; elles étaient ou légèrement acides, d'après les traces d'acide chlorhydrique, ou alcalines, d'après les traces d'ammoniaque, mais elles ne fumaient plus, c'est-à-dire ne donnaient plus de vapeur d'eau : elles étaient déjà devenues sèches et n'exhalaient aucune trace d'acide carbonique. L'acide carbonique disparaissait donc avec la vapeur d'eau, après trois mois environ, dans le Fosso della Vetrana.

J'ajouterai que, d'après les mesures que j'ai effectuées, la lave dudit incendie, depuis les bouches d'éruption, dans l'Atrio del Cavallo, jusque auprès de S. Giorgio a Cremano, n'a pas parcouru moins de 6 kilomètres et demi environ. Une fois l'incendie éteint, dans l'Atrio del Cavallo jusqu'à la Vetrana, la température était assez élevée en certaines parties; il y existait des traces d'acide chlorhydrique et aussi de la matière incandescente sèche, c'est-à-dire sans vapeur d'eau ni la moindre trace d'acide carbonique. Du Fosso della Vetrana jusqu'à S. Giorgio a Cremano, dans une étendue de 5 kilomètres environ, parmi d'autres produits, il y a toujours de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique; c'est, pour ainsi dire, une longue mofette qui n'a pas, je crois, été remarquée par ceux qui m'ont précédé dans l'étude des phénomènes volcaniques, et qui constitue, à mon avis, un fait tout nouveau, qui serait sans doute resté dans l'ombre si je n'avais étudié avec autant de soin les mofettes volcaniques. J'en parlerai dans mon travail

sur l'origine des mofettes, que je dois publier avant peu. Je saisis seulement cette occasion pour prendre date de ce travail par les conclusions suivantes : « Les mofettes, ou en général l'acide carbonique dégagé par la terre, proviennent des eaux d'infiltration circulant sous l'écorce terrestre, lesquelles contiennent cet acide dissous au moyen des pluies, spécialement dans les régions volcaniques, et au moyen de la décomposition des substances organiques et minérales que celles-ci produisent en s'y déposant. »

III. — Acide carbonique dans la coulée de lave de la dernière éruption de 1871.

1. *Excursion du* 19 *avril* 1871 *sur la coulée de lave au delà de la Crocella.* — La température de la lave n'était pas assez élevée pour fondre le cuivre, mais elle fondait facilement le zinc et une baguette de verre de quelques millimètres de diamètre. Le papier de tournesol bleu rougissait légèrement et se décolorait ensuite. A la distance de 1 mètre de la lave, le thermomètre s'élevait à 60 degrés. Ayant mis le tube de fer de mon aspirateur dans la lave et ayant aspiré le gaz dans l'eau de chaux, j'obtins un précipité léger, soluble dans l'acide chlorhydrique avec effervescence, très-peu d'acide carbonique.

2. *Excursion du* 21 *avril sur la lave courante au delà de la Crocella.* — La lave coulait en divers sens sous des canaux couverts, sans dégager de vapeur ; je trouvai une ouverture au-dessus d'un canal d'où s'échappait beaucoup de fumée, et j'y introduisis mon tube de fer et celui de porcelaine. J'y constatai peu d'acide carbonique. A 1 mètre de distance de cette ouverture, la température était de 55 degrés. Voici quelques essais quantitatifs. La pression de l'air était de 705 millimètres.

1°	Acide carbonique	1,26
	Oxygène	6,32
	Azote	92,42
		100,00
2°	Acide carbonique	1,28
	Oxygène	8,97
	Azote	89,75
		100,00

Le reste ne brûlait pas.

3. *Excursion du 26 avril sur la lave courante, vers la pointe du chemin dit de la Crocella.* — La température de la lave ne différait pas de celle qui avait été constatée dans l'excursion précédente du 19 avril. Ayant mis, comme précédemment, le tube de fer dans la lave, j'y trouvai peu d'acide carbonique : l'eau de chaux ne blanchissait que légèrement. Voici un essai quantitatif :

Acide carbonique	00,62
Oxygène	9,31
Azote	90,07
	100,00

Le reste ne brûlait pas.

Où la lave côtoyait la végétation, l'hydrogène sulfuré devenait sensible. J'ai toujours évité le voisinage de la végétation dans mes recherches d'acide carbonique.

4. *Excursion du 5 mai 1871, sur la lave courante, au delà de la Crocella, où elle avait séjourné le plus longtemps.* — On ne voyait partout qu'un feu sec. Le thermomètre que je tenais à la main s'éleva au delà de 45 et de 50 degrés. Ayant trouvé une coulée de lave fumante, j'y introduisis le tube de porcelaine de mon aspirateur et je réussis à constater encore un peu d'acide carbonique.

Essai quantitatif :

Acide carbonique.............	00,69
Oxygène....................	12,50
Azote......................	86,81
	100,00 [1]

5. *Autre excursion, le 16 juillet 1871, sur la lave s'avançant assez lentement au delà des Canteroni.* — Ayant mis dans la lave le tube de porcelaine de mon aspirateur, je vis l'eau de chaux se blanchir légèrement. Je fis ensuite arriver le gaz dans une bouteille, dans laquelle se trouvaient le papier de tournesol bleu, celui d'acétate de plomb, et un autre de chromate de potasse : le premier rougit légèrement et se décolora ensuite; le second ne parut pas altéré, et le troisième se colora à peine, peut-être par suite de quelques traces d'acide sulfureux.

En terminant, je ferai observer que : 1° dans la lave courante de 1868, dans la plaine delle Ginestre, où j'ai cherché l'acide carbonique en tenant le tube de verre de mon aspirateur sur la fumée qui s'échappait desdites laves, je n'ai obtenu que des résultats négatifs; j'ai supposé que la quantité d'acide entraîné par la fumée, en se mêlant avec l'air qui se trouvait au-dessus de la lave, était trop faible pour pouvoir être constatée dans l'eau de chaux. Aux raisons que j'ai données plus haut sur l'inutilité de recherches faites de la même manière aux bouches d'éruption du Vésuve en 1868, j'ajouterai donc que peut-être ces bouches contenaient trop peu d'acide carbonique pour

(1) Voici quelques aspirations faites dans d'autres réactifs :
1° Dans le nitrate d'argent, un précipité blanc;
2° Dans l'oxalate d'ammoniaque, un léger précipité blanc;
3° Dans le chlorure de baryum, rien;
4° Dans l'hydrogène sulfuré, un précipité trouble;
5° Dans le sulfate de fer acidulé avec l'acide sulfurique, un précipité trouble.

qu'on pût constater sa présence au moyen d'une aspiration de fumée faite au-dessus. Il est certain que les bouches centrales d'éruption, comme on le voit par les analyses susmentionnées, donnaient de l'acide carbonique plutôt en abondance. Ayant introduit dans la lave de la dernière éruption de 1871 le tube de fer ou de porcelaine joint à l'aspirateur, j'ai constaté très-peu d'acide carbonique, peu d'oxygène et beaucoup d'azote.

2° Nous savons que la lave, en sortant de la bouche d'éruption, transporte avec elle de l'eau, qui se manifeste sous forme de vapeur ou de fumée. La durée de la fumée, ou la formation de fumerolles durables, dépend, je crois, non-seulement de la quantité de lave, mais aussi des conditions favorables des lieux où la lave se réunit. En effet, dans l'éruption de 1871, au delà de la Crocella, sur l'ancienne voie qui conduisait au Vésuve, il s'est amassé tant de laves, que maintenant encore on y voit une colline assez élevée; et pourtant sous ces laves il n'existe aucune fumerolle. Une fois l'incendie éteint, il n'est resté qu'un foyer sec, sans vapeur d'eau, sans acide carbonique, avec quelques traces seulement d'acide chlorhydrique. Après la grande éruption du 15 novembre 1868, il n'est resté dans l'Atrio del Cavallo, comme je le disais tout à l'heure, que de la matière sèche incandescente; mais plus bas, dans la Vetrana et dans les Novelle par exemple, les fumerolles qui dégageaient de l'acide carbonique ont bien duré près de trois mois. Ces émanations persistantes ne pouvant être, selon moi, attribuées à la lave elle-même, j'en rapporte la cause aux lieux qui l'ont reçue et qui se trouvaient alors dans des conditions favorables pour fournir de l'eau et de l'acide carbonique ([1]).

3° Dans toutes les fumerolles que j'ai observées, j'ai

([1]) Dans mon travail sur l'origine des mofettes, j'explique comment il est possible que la lave rencontre de l'eau et de l'acide carbonique.

toujours trouvé l'acide carbonique associé à la vapeur d'eau; or la présence de cette dernière dans la coulée de lave de 1871 rendait possible et explicable celle de l'acide carbonique.

D'après toutes ces considérations, je puis facilement commencer à distinguer (en admettant que toutes les laves transportent également de l'acide carbonique) l'acide carbonique transporté par la lave, lequel n'existe qu'en petite quantité et disparaît promptement, de l'acide carbonique rencontré par la lave dans le sol sous-jacent. Cet acide carbonique du sol, plus abondant et plus durable, nous donne l'explication de la formation des mofettes, ainsi que de cette croyance enracinée, qui veut que l'acide carbonique soit le dernier effort de la phase éruptive.

ACTION DU SOUFRE SUR L'ARSENIC;

PAR M. A. GÉLIS.

Les chimistes possèdent des notions exactes sur trois sulfures d'arsenic : deux se rencontrent dans la nature, le troisième est toujours un produit de l'art.

Les deux composés naturels sont : le réalgar AsS^2, ou bisulfure d'arsenic, et l'orpiment, AsS^3, que l'on appelle aussi *sulfide arsénieux*. Le réalgar n'a jamais été obtenu artificiellement, car il ne faut pas le confondre avec le produit commercial qui porte le nom de *réalgar artificiel* : l'orpiment se prépare dans les laboratoires en précipitant une dissolution d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré.

Le troisième sulfure d'arsenic que les chimistes ont pu étudier est le quintisulfure d'arsenic AsS^5, ou sulfide arsénique; on l'obtient par la voie humide en traitant une dissolution d'acide arsénique par l'hydrogène sulfuré, ou, plus facilement, en précipitant un sulfo-arséniate alcalin par l'acide chlorhydrique.

Indépendamment de ces trois produits, Berzélius admet

encore un sous-sulfure d'arsenic $As^6 S$, très-riche en métal, et un autre très-riche en soufre $As S^{18}$, dont l'existence est loin d'être prouvée.

Aucun de ces cinq composés n'a encore été obtenu par l'action directe du soufre sur l'arsenic.

Cette action est fort peu connue.

L'arsenic, comme plusieurs autres métalloïdes, semble pouvoir se combiner presque en toutes proportions avec le soufre, par simple fusion; mais on ne sait ni le nombre ni la nature des composés qui se forment dans ce cas.

On rencontre dans le commerce, et plusieurs industries emploient, sous les noms de réalgar et d'orpiment artificiels, d'orpin de Saxe, d'arsenics jaune et rouge, de rubis d'arsenic, un certain nombre de produits, différents d'aspect, qui se préparent en Allemagne par l'action directe du soufre sur l'acide arsénieux ou sur l'arsenic métallique; mais ces produits n'ont qu'une ressemblance apparente avec le réalgar et l'orpiment naturels, et l'on ne possède sur eux que des notions inexactes ou confuses. Quelques chimistes les considèrent comme des oxysulfures analogues à ceux de l'antimoine.

Tout ce que l'on sait de certain sur les produits de l'action directe du soufre sur l'arsenic, c'est que leur aspect est vitreux et leurs couleurs diverses, et d'autant plus rouges qu'ils contiennent plus de métal. Quelles que soient les proportions employées, lorsqu'on fond ensemble ces deux corps, on obtient toujours une masse homogène; on est donc porté à penser qu'aucun produit à formule fixe ne peut être obtenu par cette voie.

C'était là l'opinion de Berzélius, qui s'est spécialement occupé de ce sujet; suivant lui [1] « *la chaleur ne donne pas un moyen d'obtenir les sulfures d'arsenic dans leurs différents degrés de combinaisons définies* »; et il dit aussi, en parlant de la facile diffusion de l'arsenic dans le

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, p. 246; 1819.

soufre, « *que ce fait ne prouve pas que le soufre et l'arsenic ne se combinent pas en proportions fixes, mais seulement que toutes ces combinaisons définies sont solubles dans le soufre fondu* (¹). »

Cette interprétation n'est pas d'accord avec les faits que j'ai observés; il aurait été plus exact de dire que les différents sulfures d'arsenic sont solubles les uns dans les autres. On verra, par la suite de ces recherches, que les produits de l'action du soufre sur l'arsenic varient suivant les quantités relatives des deux corps que l'on met en action. Ils sont toujours peu nombreux et faciles à déterminer. C'est ce que je vais essayer de démontrer.

§ I. — Action du soufre sur l'arsenic, lorsque le métal est en excès.

Lorsqu'on emploie un excès de métal, la réaction est très-simple; il ne se forme qu'un seul produit. Ce produit est le plus volatil de tous les sulfures d'arsenic, et l'on peut le distiller facilement dans une cornue de verre sur un bain de sable, et même à feu nu.

Si donc on chauffe dans une cornue de verre un mélange de 5 parties d'arsenic et de 1 partie de soufre, ce qui représente un peu plus de 1 équivalent de métal par équivalent de soufre, ce dernier fond, et presque aussitôt la combinaison se produit avec dégagement de chaleur et de lumière. On voit alors couler dans le récipient un liquide qui paraît noir et qui se solidifie bientôt en une masse rouge clair.

La moitié à peu près de l'arsenic employé reste dans la cornue.

Quelquefois il y a un peu de métal entraîné, ou, si l'on s'est servi d'un récipient trop grand, une petite quantité du produit est brûlée incomplétement, et il se dépose une

(¹) *Traité de Chimie.*

poudre brune de métal très-divisé ou de sous-sulfure d'arsenic. Dans ces deux cas, le produit est sali; il suffit, pour le purifier, de le distiller une seconde fois. J'emploie ordinairement, comme récipient, un tube de porcelaine, de 3 à 4 centimètres de diamètre, bouché imparfaitement à l'une de ses extrémités par un bouchon de terre.

La matière rouge qui a distillé ne ressemble pas à l'orpin d'Allemagne : elle n'en a ni la couleur, ni l'éclat, ni la cassure conchoïde; elle n'est ni vitreuse, ni translucide; c'est une matière opaque d'un rouge pâle, qui a l'aspect du corail. Sa texture est cristalline, et elle peut être obtenue cristallisée par fusion et refroidissement partiel, comme on le fait pour le soufre et le bismuth.

1 gramme de cette matière [1] a donné, comme moyenne

---

[1] Dans le cours de ce Mémoire j'aurai à donner les résultats d'un grand nombre d'analyses; comme presque toutes ces analyses ont été faites par le même procédé, je crois utile, pour éviter les répétitions, de donner ce procédé une fois pour toutes.

Les matières que j'ai eu à analyser n'étant composées que de deux éléments, le soufre et l'arsenic, je me suis presque toujours contenté de doser le soufre; la teneur en arsenic était évaluée par différence. Cette méthode est expéditive et elle est souvent employée par les chimistes, lorsqu'il s'agit de composés binaires; mais je ne me dissimule pas ses inconvénients. Elle n'est admissible que lorsque l'élément dosé peut l'être d'une manière irréprochable, car autrement les erreurs, en portant sur les deux éléments, rendraient les résultats très-douteux.

Le procédé employé jusqu'à présent pour doser le soufre dans les sulfures d'arsenic était trop défectueux pour être conservé. Ce procédé consiste dans un traitement par l'acide azotique plus ou moins dilué. L'attaque est lente; souvent des parcelles de soufre difficiles à recueillir et à peser restent dans le ballon, et, quand l'ébullition n'a pas été assez surveillée, ce qui peut quelquefois arriver dans une opération qui dure plusieurs jours, une petite quantité de l'acide sulfurique formé est entraînée par les vapeurs.

Voici le procédé d'oxydation que j'ai employé et qui m'a toujours donné de bons résultats :

J'opérais sur 1 gramme de la matière à analyser. Je la traitais dans un petit ballon de verre par 4 à 5 grammes de potasse caustique additionnée de 10 centimètres cubes environ d'eau distillée; quand la matière était dissoute, j'ajoutais dans le ballon 10 grammes d'azotate de potasse et 10 grammes de chlorure de sodium pur. J'évaporais l'eau et je chauffais le mélange de manière à le décolorer et à le fondre. Dans ces conditions, l'oxydation est complète; elle se produit tranquillement et sans projection de matière.

Pour les substances très-riches en arsenic, telles que le bi et le sous-sulfure d'arsenic, j'opérais d'une manière un peu différente. Je traitais d'abord la matière bien pulvérisée par un mélange de 8 grammes d'acide azotique

de plusieurs dosages, 3^{gr}, 17 de sulfate de baryte, représentant 29,77 pour 100 de soufre.

Cette matière est donc le bisulfure d'arsenic

$$As\,S^2.$$

Sa composition est semblable à celle du réalgar naturel, qui doit fournir à l'analyse 29,91 de soufre pour 100.

La préparation de ce corps ne présente aucune difficulté, et il est étonnant qu'on ne l'ait pas préparé depuis longtemps dans les laboratoires.

Le bisulfure d'arsenic, dont la poudre est d'un beau rouge orangé, n'est point dissous par l'ammoniaque étendue d'eau; l'ammoniaque très-concentrée et chaude ternit sa couleur et paraît l'altérer. Les alcalis caustiques le modifient instantanément et le transforment en une matière brune qui est le sous-sulfure d'arsenic de Berzélius.

J'insiste sur l'action de l'ammoniaque et des alcalis, parce que ces réactions m'ont servi, dans le cours de ces recherches, à reconnaître et à séparer les différents sulfures d'arsenic.

§ II. — Action du soufre en excès sur l'arsenic métallique.

Lorsque, au lieu d'employer un excès de métal, on fait, au contraire, dominer le soufre, la réaction est différente et n'a pas la même simplicité. Elle présente des particularités curieuses qui méritent l'attention et que je dois exposer avec quelques détails.

Berzélius en a déjà indiqué les phénomènes les plus apparents : il a pu obtenir une masse homogène dans laquelle l'arsenic était allié à plus de sept fois son poids de soufre;

---

et de 20 grammes d'acide chlorhydrique. Au bout d'une heure ou deux d'action, je saturais les liqueurs par la potasse caustique et j'évaporais le tout, comme dans l'expérience précédente.

Pour obtenir le poids du soufre, il suffit de dissoudre le contenu du ballon, après son refroidissement, par de l'eau aiguisée d'acide azotique, et de précipiter la dissolution par le chlorure de baryum à la manière ordinaire; ce qui ne présente aucune difficulté.

il a constaté également que cette matière pouvait, comme le soufre, exister sous différents états allotropiques.

Ces faits sont parfaitement exacts : lorsqu'on chauffe dans des ballons de verre un certain poids d'arsenic (10 grammes, par exemple) avec un grand excès de soufre (de 50 à 80 grammes), les deux corps se combinent, et l'on obtient un liquide transparent et fluide, qui présente cette différence avec le soufre fondu, qu'il peut être chauffé pendant longtemps sans s'épaissir.

Par le refroidissement, ce liquide reste homogène et translucide ; quelquefois un peu de soufre surnage et est reconnaissable à son apparence cristalline.

Si on laisse le liquide se refroidir dans le ballon où s'est faite la réaction, la matière adhère tellement au verre qu'il est impossible de la détacher des fragments, même après qu'on a brisé le vase.

Pour la recueillir, il faut, pendant qu'elle est encore liquide, la couler sur un corps froid à large surface, un marbre ou un grand mortier de verre, par exemple ; alors elle se solidifie, et, si le refroidissement a été rapide, elle donne une masse élastique qui se détache facilement du marbre ou du mortier. Cette masse est d'un jaune verdâtre foncé ; elle a la consistance du caoutchouc, et peut se découper facilement avec des ciseaux.

Au bout de quelque temps, elle se modifie, perd son élasticité, devient opaque ; alors elle se détacherait du verre : on peut la pulvériser, et elle donne une poudre d'un beau jaune citron. Toutefois cette transformation exige beaucoup de temps pour être complète.

Voulant connaître la nature de ce produit, que, pour la facilité des descriptions, j'appellerai *soufre arséniqué,* je l'ai soumis à l'action de divers agents en tenant compte de ses différents états.

Je vais étudier successivement chacune de ces actions.

1. *Action de l'ammoniaque sur le soufre arséniqué.* — Quel que soit l'état allotropique sous lequel se présente ce

produit, l'ammoniaque liquide le partage toujours en deux parties. On obtient, d'un côté, une dissolution colorée en jaune, et, de l'autre, un précipité floconneux d'un jaune pâle.

Ce précipité est entièrement formé de soufre ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable en octaèdres par l'évaporation de la liqueur. Toutefois, on verra plus loin, d'après l'action du sulfure de carbone sur la matière, que ce soufre n'y préexiste pas, du moins en totalité.

La solution contient un sulfure d'arsenic. Pour l'obtenir, il suffit de saturer l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique. Le sulfure se précipite; on le recueille sur un filtre, on le lave et on le sèche à la manière ordinaire.

1 gramme de ce précipité a fourni $3^{gr},75$ de sulfate de baryte, ce qui donne un poids de soufre qui établit entre l'arsenic et le soufre les rapports de 1 à 5.

C'est donc le quintisulfure

$$AsS^5.$$

La séparation par l'acide est le seul moyen qui m'ait réussi pour obtenir ce corps sans altération. On n'arrive pas à ce résultat lorsqu'on chasse l'ammoniaque par la chaleur; car l'ammoniaque n'est pas seulement un dissolvant des sulfures d'arsenic, comme on le suppose, elle exerce aussi sur ces corps, bien qu'à un faible degré, une action analogue à celle des alcalis fixes. Cette action se produit même à froid, lorsque l'ammoniaque est concentrée. Il se forme des sulfo-sels et, par suite, des composés oxygénés de l'arsenic; aussi obtient-on toujours un dégagement d'hydrogène sulfuré lorsqu'on traite ces dissolutions par un acide. Cette réaction s'accentue lorsqu'on opère à chaud, et quand, au lieu de précipiter la liqueur ammoniacale par un acide, on dessèche le produit, comme on le recommande dans les Traités d'Analyse, après avoir chassé l'ammoniaque par l'évaporation, ce n'est pas du quintisulfure d'arsenic que l'on obtient par la fusion, mais

un corps beaucoup plus riche en arsenic et, par conséquent, plus coloré. Le quintisulfure a réagi pendant la fusion sur les composés oxygénés de l'arsenic et ce fait est dénoncé par une production notable d'acide sulfureux.

Ces réactions secondaires, auxquelles on n'a pas accordé une attention suffisante, ont dû entacher d'erreur tous les dosages d'arsenic qui ont été faits de cette manière.

. 2. *Action de la chaleur sur le soufre arséniqué.* — La chaleur agit sur ce corps dans le même sens que l'ammoniaque. Lorsqu'on le distille dans une cornue de grès, on obtient d'abord du soufre ordinaire d'une belle couleur jaune. La distillation continue quelque temps sans que la couleur se modifie; toutefois le soufre qui distille est de moins en moins pur; une proportion variable, mais toujours croissante, de composés arsénicaux passe dans le récipient en même temps que le soufre, et si l'on arrête la distillation avant qu'elle soit terminée, on obtient :

1° Un produit distillé formé de soufre plus ou moins chargé d'arsenic, adhérant fortement au verre;

2° Un résidu vitreux, transparent, qui se détache facilement de la cornue et dont la couleur est le jaune hyacinthe.

Si l'on soumet les premiers produits distillés à une seconde distillation, on obtient de nouveau du soufre pur, puis du soufre arséniqué, et enfin un résidu vitreux semblable au premier.

La composition de ce résidu varie suivant le point où la distillation a été arrêtée. Si l'on suspend l'opération au moment où le soufre distillé commence à se colorer d'une manière sensible, le résidu que l'on obtient est entièrement ou presque entièrement soluble dans l'ammoniaque, et le faible dépôt qu'il abandonne, si toutefois il laisse un dépôt, est du soufre ordinaire.

Ce résidu est alors formé entièrement ou presque entièrement de quintisulfure d'arsenic.

Mais si la distillation a été poussée beaucoup plus loin,

il n'en est plus de même et il est facile de reconnaître que le quintisulfure d'arsenic est remplacé par d'autres produits.

En effet, si l'on soumet le résidu de quintisulfure à une nouvelle distillation, ce n'est pas du quintisulfure qui distille.

Les premiers produits qui passent dans le récipient sont très-riches en soufre. Ils se présentent sous deux aspects : au commencement ils sont opaques et d'une couleur jaune clair, assez semblable à celle du soufre, mais plus terne. Ceux qui suivent sont transparents et semblables à l'ambre jaune. Ils adhèrent fortement au verre.

Après ces produits et si l'on pousse encore plus loin la distillation, on obtient une matière vitreuse, de la plus belle apparence, dont la teinte peut varier du jaune hyacinthe au rose rubis.

La composition de cette substance est différente suivant la manière dont la distillation a été conduite.

De nombreuses analyses me permettent d'établir qu'elle peut contenir, suivant les cas et suivant la coloration, de 3 à 5 équivalents de soufre par équivalent d'arsenic.

D'après les conditions dans lesquelles tous ces corps s'étaient produits, il était clair pour moi que tous résultaient de la décomposition du quintisulfure d'arsenic; toutefois, comme cette décomposition n'a pas été indiquée jusqu'à présent, afin de mettre ce fait hors de doute, j'ai voulu obtenir les mêmes produits en partant d'un quintisulfure d'arsenic préparé par un des procédés classiques. A cet effet j'ai précipité par l'acide chlorhydrique une certaine quantité de sulfo-arséniate de soude cristallisé; le précipité obtenu a été lavé, puis desséché avec soin, puis enfin distillé.

Or ce quintisulfure, préparé par un procédé connu, s'est comporté absolument de la même manière que le quintisulfure que j'avais obtenu directement au moyen du soufre.

La distillation m'a donné les deux produits riches en

soufre que j'ai indiqués plus haut et le culot qui est resté dans la cornue avait exactement l'aspect du résidu de la précédente expérience.

Ce culot a été analysé : 1 gramme a donné 3gr,36 de sulfate de baryte, représentant 46,14 pour 100 de soufre et le rapport en équivalents de 1 à 4,01.

Les résultats de cette expérience m'ont fait penser un moment à la production d'un sulfure d'arsenic de la formule AsS^4, mais j'ai renoncé à cette supposition en présence des résultats suivants :

Le culot ayant été distillé une seconde fois a encore donné une petite quantité de soufre arséniqué, qui a été négligée, et des produits d'apparence vitreuse.

Les produits vitreux ont été recueillis de manière à former trois parts.

Ces trois produits ont fourni à l'analyse les résultats suivants pour 1 gramme de matière :

	Sulfate de baryte obtenu.	Soufre correspondant pour 100.	Rapports.
Premier produit distillé..	3,211	44,03	1 à 3,75
Produit intermédiaire . . .	2,990	41,01	1 à 3,25
Résidu ou culot.	2,900	39,77	1 à 3,09

Le résidu de cette opération, distillé à nouveau, n'a pas changé de composition.

Ces analyses font voir que le quintisulfure d'arsenic se dédouble sous l'influence de la chaleur en trisulfure d'arsenic AsS^3, en soufre entraînant de l'arsenic et en soufre :

$$As\,S^5 = As\,S^3 + S^2$$

Dans le cas où il se formerait un sulfure $As\,S^4$, ce sulfure éprouverait la même décomposition.

J'ai dit que ces arsenics sulfurés se présentaient sous deux aspects, l'un transparent et l'autre opaque. J'ai voulu connaître dans quelles proportions le soufre était contenu dans ces produits.

1 gramme du produit transparent traité à la manière ordinaire a donné $5^{gr},09$ de sulfate de baryte, correspondant à 62,82 pour 100 de soufre, ce qui donne le rapport en équivalents de 1 d'arsenic pour 10,51 de soufre. Ce corps était élastique et n'a pu se pulvériser.

Le produit opaque était formé, pour la plus grande partie, de soufre ordinaire soluble dans le sulfure de carbone. La partie insoluble se présentait sous la forme d'une poudre ; mais, lorsqu'on a voulu la dessécher à la chaleur du bain-marie, cette poudre s'est agglutinée et est devenue transparente et élastique.

L'analyse a montré que cette matière était beaucoup plus riche en soufre que le produit transparent examiné précédemment : 1 gramme a fourni $6^{gr},22$ de sulfate de baryte, représentant 85,32 pour 100 de soufre. Ces nombres donnent le rapport en équivalents de 1 à 27,28.

Je ne m'arrête pas en ce moment sur ces nombres et je ne cherche pas à établir des formules, je donne les résultats des expériences, me réservant de les expliquer plus tard.

Il est facile de reconnaître à la simple vue que ces corps sulfurés sont en tout semblables aux produits employés au début de l'expérience et que j'ai désignés sous le nom collectif de *soufre arséniqué*, produits que l'on obtient directement en fondant l'arsenic avec un excès de soufre et à ce titre leur examen rentre dans les études qui vont faire l'objet du paragraphe suivant.

3. *Action du sulfure de carbone sur le soufre arséniqué.* — J'ai dit que le soufre arséniqué était une matière jaune assez semblable au soufre ordinaire.

D'abord molle et élastique comme le caoutchouc, au moment où elle vient d'être préparée, elle ne tarde pas à se modifier. Elle prend d'abord l'aspect et la rigidité de la corne. Le changement commence par l'extérieur et se propage avec lenteur de la circonférence au centre.

Si l'on veut étudier l'action du sulfure de carbone sur

cette matière pendant qu'elle est encore élastique, on peut la traiter directement dans le ballon qui a servi à la préparer; mais alors la pénétration est difficile et les traitements sont longs. L'expérience m'ayant démontré qu'il y a avantage à opérer rapidement, je préfère, dans ce cas, agir sur un poids déterminé de la matière préalablement coulée et divisée avec des ciseaux en fragments aussi petits que possible.

Au contact du sulfure de carbone, elle se dissout en partie, et le liquide se sature de soufre en prenant une couleur jaune. Après trois ou quatre traitements semblables, le sulfure de carbone ne se colore plus sensiblement, et l'on pourrait croire son action terminée. Cependant la matière est encore très-riche en soufre; mais le sulfure de carbone n'agit plus comme au début de l'expérience. Quel que soit le nombre des traitements, le dissolvant enlève toujours un peu de soufre à la matière, mais il ne s'en sature plus; les quantités dissoutes ne sont plus en rapport avec les quantités de dissolvants employées : ce n'est plus une dissolution, c'est une altération.

La conséquence de ce fait, c'est que la teneur en soufre peut varier énormément dans le produit, suivant que les lavages ont été continués plus ou moins longtemps, et que, s'il a une composition définie, on ne peut la déterminer.

La quantité de soufre qui se dissout est d'autant plus grande que le contact de la matière avec le sulfure de carbone a été plus longtemps continué ; mais, pour une même quantité de liquide et pour un même temps de contact, cette quantité paraît diminuer à mesure que celle-ci devient moins riche en soufre.

La matière traitée par le sulfure de carbone, recueillie et séchée, continue probablement à s'altérer spontanément; mais cette altération est très-lente et des échantillons conservés pendant plus d'un an n'ont donné, par de nouveaux traitements au sulfure de carbone, que des traces insignifiantes de soufre.

Le mélange brut, c'est-à-dire celui dont on n'a pas en-

levé le soufre ordinaire par le sulfure de carbone, paraît beaucoup plus altérable. Il y a là un rapprochement à faire avec ce qui arrive pour le soufre. On sait, en effet, que le soufre fondu et élastique revient rapidement à l'état de soufre ordinaire, tandis que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone, préparé avec ce même soufre fondu, peut se conserver longtemps sans altération à la température ordinaire.

Toutefois, la transformation de la matière arsénicale est moins rapide que celle du soufre. J'en ai conservé pendant quatorze mois une masse de 300 grammes environ; au bout de ce temps elle était dure, cassante, vitreuse et facile à pulvériser. Sa poudre était d'un beau jaune citron. Traitée à plusieurs reprises par cinq fois son poids de sulfure de carbone, cette poudre a abandonné au dissolvant une quantité considérable de soufre et en quatre traitements elle a paru épuisée, mais le résidu insoluble était encore abondant et l'ammoniaque en séparait encore beaucoup de soufre.

1 gramme de ce résidu a fourni $4^{gr},87$ de sulfate de baryte; il contenait donc 66,80 pour 100 de soufre, ce qui donnerait, l'arsenic étant évalué par différence, les rapports en équivalents de 1 d'arsenic pour 9,27 de soufre.

Il est impossible de ne pas être frappé de la ressemblance de ce résultat avec ceux qui ont été fournis par l'analyse du produit transparent, riche en soufre, obtenu par la distillation du quintisulfure d'arsenic. Ce produit, en tout semblable à celui qui m'occupe en ce moment, avait donné les rapports de 1 à 10,51, nombres très-rapprochés de 1 à 9,27.

Si l'action du temps peut déterminer dans le soufre arséniqué une modification semblable à celle que lui font éprouver la chaleur et l'ammoniaque, c'est-à-dire une séparation en quintisulfure et en soufre, on voit que cette transformation est très-lente, puisqu'elle était bien loin d'être effectuée après quatorze mois.

Mais ce n'est point la seule conséquence que l'on puisse tirer des faits qui précèdent.

La nature du composé singulier que je viens d'indiquer peut soulever d'autres questions : on peut se demander si c'est une combinaison, ou si c'est un mélange.

Si c'est une combinaison, les éléments qui la constituent sont réunis par des forces très-faibles et conservent une grande tendance à se dissocier.

Si c'est un mélange, on peut supposer, d'après les faits cités, qu'il résulterait de la réunion du quintisulfure d'arsenic avec un état allotropique du soufre, insoluble dans le sulfure de carbone et modifiable par l'ammoniaque.

Les deux hypothèses étaient également acceptables.

Dans mes premières analyses de ces produits, j'étais souvent tombé sur des nombres qui en équivalents indiquaient les rapports de 1 d'arsenic pour 18 à 20 équivalents de soufre; or Berzélius a justement indiqué l'existence d'un sulfure d'arsenic qui aurait pour formule AsS^{18}. Ce composé se formerait, suivant ce chimiste, par la décomposition des sulfo-arséniates alcalins neutres $AsS^{5}3.MS$ en présence de l'alcool. Dès lors la question me paraissait tranchée et je crus avoir obtenu le sulfure AsS^{18} dans des conditions nouvelles. Malheureusement je n'ai pu reproduire le composé de Berzélius : j'ai bien recueilli des cristaux, mais, les ayant examinés, j'ai vu que ces cristaux étaient du soufre mêlé à des quantités variables de sulfure d'arsenic. La séparation peut être opérée instantanément par le sulfure de carbone, qui dissout le soufre et laisse le sulfure d'arsenic.

Je ne puis donc m'appuyer sur l'existence de ce composé pour établir celle du mien, puisque je n'ai pu les comparer. Si ce dernier existe comme composé défini, on doit en tirer la démonstration des caractères qu'il possède en propre sans invoquer aucune analogie. C'est ce que je ferai plus loin.

Mais, avant de dire mon dernier mot sur ce produit, j'ai

à examiner la seconde hypothèse, tendant à le considérer comme un mélange de quintisulfure d'arsenic et d'un soufre particulier.

L'existence d'un pareil mélange n'aurait rien que de très-admissible. Déjà, en 1851, j'ai indiqué, dans un Mémoire fait en commun avec M. Fordos, la formation d'un mélange analogue, qui avait été considéré pendant longtemps, à tort, comme un sulfure d'azote particulier ([1]). Je penchais donc vers cette interprétation.

Les expériences citées précédemment étant insuffisantes pour éclaircir mes doutes, j'en ai institué de nouvelles dont je vais donner les détails.

I. D'après les conditions dans lesquelles le soufre se trouve placé lorsqu'on le fond en présence de l'arsenic, il est clair que, si l'on produit un état allotropique du soufre, ce sera la modification qui a été constatée dans le soufre élastique.

Or cette variété de soufre insoluble dans le sulfure de carbone est une des moins stables; il suffit de la maintenir pendant quelques instants à une température supérieure à 100 degrés pour la transformer en soufre ordinaire. Cette transformation se produit même lorsqu'on la maintient pendant quelque temps à la chaleur de l'eau bouillante. J'ai répété cette expérience de plusieurs manières avec la substance à examiner, j'ai même élevé la température jusqu'à 120 et 140 degrés, au moyen du bain d'huile, sans obtenir le résultat cherché. La matière qui avait été préalablement pulvérisée a éprouvé un commencement de fusion et sa couleur a pris un peu plus d'intensité; mais, retirée du tube, après refroidissement, et pulvérisée de nouveau, elle n'a point coloré le sulfure de carbone et l'évaporation de la liqueur a donné les mêmes résultats qu'avec la même matière non expérimentée, c'est-à-dire, des traces insignifiantes de soufre.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 385.

Comme contrôle, la même matière a été traitée par l'ammoniaque liquide et ce réactif en a séparé des quantités notables de soufre.

II. M. Berthelot a fait voir [1] que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone est transformé, en quelques heures, en soufre soluble par son contact avec l'hydrogène sulfuré. J'ai donc introduit une petite quantité de la matière bien pulvérisée dans un flacon contenant une dissolution saturée et récente d'hydrogène sulfuré. Le mélange bien bouché a été conservé pendant quatre jours, et, au bout de ce temps, la matière a été recueillie sur un filtre, lavée, séchée, etc., puis reprise de nouveau par le sulfure de carbone. Elle n'a donné que des traces insignifiantes de soufre, qui provenaient évidemment de l'action propre du sulfure de carbone et de l'altération minime de l'hydrogène sulfuré par l'air, qui n'avait pu être complétement évitée.

Les résultats négatifs de ces deux expériences sont évidemment contraires à l'idée d'un mélange, car autrement il faudrait admettre que la présence du sulfure d'arsenic communique au soufre modifié une stabilité relative, que le soufre insoluble, préparé par toute autre voie, est loin de présenter.

D'un autre côté, la constance de certains résultats, la coïncidence qui ramène constamment dans des expériences très-différentes des nombres très-voisins les uns des autres, font croire à l'existence d'une combinaison. Dans ce cas, cette combinaison devrait être représentée par une formule inusitée, probablement

$$AsS^{10}.$$

Mais ce ne serait pas un obstacle, car ces combinaisons compliquées, qui pouvaient paraître étranges il y a vingt ans, deviennent beaucoup plus facilement admissibles avec

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 442.

les idées modernes, puisque rien ne s'opposerait à ce que celle-ci soit considérée comme constituant un quintisulfure d'arsenic dans lequel la molécule de soufre serait formée par la condensation de 2 équivalents de soufre ordinaire.

Personnellement, je serais assez disposé à adopter cette manière de voir. Je pense toutefois que les phénomènes sont complexes et qu'il se forme toujours, indépendamment de la combinaison AsS^{10}, une quantité variable de soufre allotropique insoluble dans le sulfure de carbone qui s'y trouve à l'état de mélange, et c'est ainsi que j'explique les rapports élevés en soufre que j'ai souvent obtenus.

En résumé, si l'on veut bien mettre de côté ces derniers produits, sur la nature desquels il peut rester quelques doutes, et ne considérer que les composés qu'on en retire, on voit que, dans les deux cas dont je me suis occupé jusqu'à présent, l'action du soufre sur l'arsenic ne présente aucune complication. Si l'on opère avec le métal en excès, on obtient du bisulfure d'arsenic; si c'est le soufre qui domine, on obtient le quintisulfure.

Il me reste à examiner maintenant ce qui se passe lorsque le soufre et l'arsenic agissent l'un sur l'autre dans les limites de poids indiquées par ces deux composés extrêmes.

Dans ce cas, on obtient des mélanges de ces deux sulfures et du trisulfure d'arsenic qui, comme je l'ai fait voir, peut se produire par la décomposition du quintisulfure. Ces mélanges sont doués, suivant les proportions, de colorations diverses, toujours très-belles, et c'est parmi ces mélanges qu'il faut placer le réalgar artificiel ou orpin de Saxe et le rubis d'arsenic.

Je vais m'occuper de ces matières, que j'ai pu obtenir directement; mais, au lieu de procéder par synthèse comme je l'ai fait jusqu'à présent, et de décrire les composés obtenus en partant de leurs éléments, j'indiquerai les résultats qui m'ont été fournis par l'analyse des composés com-

merciaux. L'étude que je viens de faire de l'action directe du soufre sur l'arsenic permettra de comprendre tous les détails de leur production.

§ III. — Orpin du commerce ou réalgar artificiel.

L'orpin du commerce ou réalgar artificiel est une belle matière qui se présente en morceaux d'inégales grosseurs, d'un rouge éclatant, tirant sur l'orangé; le rouge varie un peu de nuance suivant les échantillons; sa cassure est conchoïde et sa masse est homogène, elle est quelquefois translucide dans les lames minces.

Cette substance que l'on emploie dans plusieurs industries, et dont la consommation est aujourd'hui assez importante, n'a jamais été fabriquée en France; elle nous venait de la Saxe et de la Silésie, mais, depuis la guerre, je la produis dans mon usine de Villeneuve-la-Garenne, près Saint-Denis, et pendant l'année 1872 j'ai pu en livrer au commerce environ 100,000 kilogrammes, qui ne le cèdent en rien aux plus belles sortes de la fabrication allemande.

La plus grande incertitude règne touchant la nature de ce composé. L'analyse en a été faite par plusieurs chimistes et elle a donné des résultats qui se contredisent. Il contient quelquefois à l'état de mélange $1\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 d'acide arsénieux que l'on peut enlever par l'eau bouillante, et l'on sait que le résidu de ce traitement ne renferme plus que du soufre et de l'arsenic; mais on n'est pas fixé sur les quantités relatives de ces deux éléments.

Laugier a analysé un produit de couleur rubis qui contenait 43,82 pour 100 de soufre. Mes dosages ont indiqué une teneur en soufre variable, mais toujours inférieure à ce chiffre.

Le tableau suivant indique les résultats principaux de mes analyses, ainsi que les rapports en équivalents qu'elles établissent.

	Sulfate de baryte obtenu.	Soufre correspondant pour 100.	Rapport de As à S.
Produit commercial rouge clair terne	2,560	35,10	1 à 2,53
Produit commercial rouge vif.	2,685	36,33	1 à 2,73
Produit commercial rouge vif (translucide dans les lames minces)	2,691	36,91	1 à 2,74
Produit commercial rouge vif (translucide dans les lames minces)	2,750	37,03	1 à 2,75
Produit commercial rouge rubis et transparent	2,958	40,50	1 à 3,10

Tous ces produits contiennent beaucoup plus de soufre que le réalgar naturel, qui n'en fournit que 29,91 pour 100, et leur composition se rapproche de celle de l'orpiment, qui donne en centièmes

Soufre	39,03
Arsenic	60,97
	100,00

Mais ils ne sauraient être confondus avec lui, car tous leurs caractères prouvent que ce ne sont pas des produits définis. Les différences d'aspect et la diversité des résultats fournis par l'analyse portent à les considérer comme des mélanges, et l'examen auquel je me suis livré sur chacune de ces matières ne laisse aucun doute à cet égard.

L'action de l'ammoniaque suffirait seule à trancher la question. En effet, ce réactif les partage en deux parties inégales en poids, l'une insoluble, l'autre soluble.

20 grammes de chacune des matières indiquées dans le tableau précédent, traités par l'ammoniaque liquide, ont donné une liqueur colorée en jaune et un résidu qui pesait, suivant les échantillons,

I	5,73 gr
II	5,59
III	5,25
IV	4,90
V	3,10

Ce résidu était du bisulfure d'arsenic AsS^2, opaque et rouge corail.

La dissolution traitée par l'acide chlorhydrique étendu d'eau a donné un précipité d'un jaune rougeâtre, très-facile à distinguer de la teinte jaune clair des précipités de quintisulfure d'arsenic.

1 gramme de cette matière desséchée au bain d'huile a donné 3 grammes de sulfate de baryte, représentant 41,10 pour 100 de soufre et le rapport de 1 à 3,33. Ce rapport indique un mélange de trisulfure et de quintisulfure.

Fondue, puis distillée, la même matière a donné les résultats suivants :

Au commencement de la distillation, une légère production de soufre a terni pendant quelques instants le col de la cornue; mais ce phénomène, dû probablement à un peu d'air contenu dans l'appareil, a bientôt cessé et la matière n'a pas tardé à distiller régulièrement.

Le produit a été partagé en trois parts. Dans la première et en avant des produits recueillis, j'ai constaté la présence d'un petit globule de bisulfure d'arsenic, gros comme une tête d'épingle, qui a été séparé.

Voici les résultats fournis par l'analyse de 1 gramme de chacune de ces trois parts :

	Sulfate de baryte obtenu.	Soufre correspondant pour 100.	Rapport de As à S.
Premiers produits distillés.	2,846	39,05	1 à 2,99
Produit intermédiaire....	3,162	43,80	1 à 3,71
Résidu de la cornue......	2,945	40,40	1 à 3,19

Ces résultats sont faciles à expliquer en se reportant à ce que j'ai dit sur la distillation des différents sulfures d'arsenic et en comparant les rapports donnés par ces trois analyses avec ceux fournis par le produit initial, obtenu par la précipitation de la dissolution ammoniacale.

Dans le premier produit distillé, le trisulfure se trouve mélangé avec des traces de bisulfure, ce qui abaisse le rapport de 1 à 3 à 1 à 2,99.

Dans le second produit, le trisulfure d'arsenic se trouve mélangé avec une petite quantité de soufre ou plutôt de soufre arséniqué provenant de la décomposition du quintisulfure d'arsenic, ce qui élève le rapport de 1 à 3 à 1 à 3,71.

Dans le dernier produit, le trisulfure se rapproche de la pureté.

La distillation de l'orpin rouge du commerce donne des résultats tout à fait comparables à ceux fournis par l'analyse faite au moyen de l'ammoniaque.

On a distillé 500 grammes de réalgar du commerce d'une belle nuance rouge vif.

Les premiers produits distillés, qui représentent à peu près le quart de la masse, étaient formés, pour la plus grande partie, de bisulfure d'arsenic.

Les trois autres quarts ont été recueillis dans un récipient différent, et distillés de nouveau en divisant le produit par fraction.

Au commencement de cette seconde distillation, le col de la cornue a été encore terni par des traces de soufre insignifiantes.

Chacune des fractions a été analysée et a donné les résultats suivants :

	Sulfate de baryte obtenu.	Soufre correspondant pour 100.	Rapport de As à S.
1er produit...	2,98	40,87	1 à 3,24
2e produit...	3,03	41,70	1 à 3,35
3e produit...	2,99	40,87	1 à 3,24
4e produit...	2,92	40,19	1 à 3,14

Ces résultats sont, comme on le voit, semblables à ceux qui ont été fournis par le produit séparé de la dissolution moniacale.

Dans les deux cas, après la séparation du bisulfure, il ne reste plus que du trisulfure d'arsenic mélangé à des quantités très-faibles de quintisulfure d'arsenic.

Le réalgar du commerce peut donc être considéré comme

un mélange de bisulfure et de trisulfure d'arsenic, à peu près dans les proportions de 2 équivalents de trisulfure et 1 équivalent de bisulfure, le quintisulfure ne s'y rencontrant que pour une quantité variable qui ne dépasse jamais 10 pour 100.

Un semblable mélange ($2AsS^3, AsS^2$) donnerait entre l'arsenic et le soufre le rapport de 1 à 2,66, et ces nombres sont à peu près ceux qui ont été fournis par les échantillons de réalgar du commerce dont j'ai donné plus haut les analyses.

Bien que les deux sulfures d'arsenic qui composent l'orpin ou réalgar du commerce se trouvent réunis dans des proportions atomiques simples, il est clair que ces rapports sont purement accidentels, et je n'en considère pas moins ce produit comme un mélange, bien que ce mélange se reproduise toujours dans des proportions à peu près fixes.

Il est donc facile à obtenir.

En fondant ensemble, dans les proportions indiquées plus haut, un mélange de ces deux sulfures obtenus séparément, on prépare un beau produit qui a toutes les qualités des orpins les mieux réussis.

La fabrication des divers produits de l'arsenic, telle qu'elle se pratiquait en Allemagne, vers l'année 1810, a été donnée avec une certaine étendue par Héron de Villefosse [1]. La position de cet ingénieur, qui était alors inspecteur des mines et usines des pays conquis, lui a permis de décrire avec précision les appareils que l'on employait alors à Geyer, en Saxe, et à Reichenstein, en Silésie. Toutefois, ses descriptions, quoique détaillées, laissaient encore quelques points obscurs, qui ont empêché jusqu'à présent d'en faire une utile application.

Les appareils décrits par Héron de Villefosse comme servant à la fabrication du réalgar allemand se composent d'un fourneau de galère dans lequel sont disposés deux

(1) *De la Richesse minérale, etc....*; par Héron de Villefosse. In-4°; 1810 — Réimprimé en 1819 en 3 volumes.

rangs de cornues de terre contenant la matière à distiller. Cette matière est un mélange de pyrite arsénicale et de pyrite de fer, dont on remplit les cornues aux deux tiers.

Le feu, dirigé d'abord avec précaution, est soutenu ensuite pendant huit heures. Après ce temps on laisse refroidir l'appareil, on en retire le produit et on le fond pour obtenir une masse homogène.

Héron de Villefosse dit aussi que l'on peut remplacer ce mélange de pyrites par un autre mélange composé de trois parties d'arsenic pulvérulent et de deux parties de soufre brut. Là il y a une erreur ou une confusion. Si l'on entend par la désignation d'arsenic pulvérulent de l'arsenic métallique, l'indication est exacte et l'on réussira parfaitement avec un semblable mélange; mais il ne paraît pas en être ainsi; dans sa description, Héron de Villefosse dit indifféremment arsenic pulvérulent ou acide arsénieux. Il faut donc en conclure qu'il aura été trompé sur la nature de la matière première employée, car l'acide arsénieux mélangé de soufre ne pourrait être traité dans les appareils décrits, sans dégager dans les ateliers des quantités d'acide sulfureux tellement considérables que toute manipulation deviendrait impossible.

Or rien de pareil ne se produit dans l'opération décrite par Héron de Villefosse. La quantité de gaz qui se dégage est fort petite, puisqu'il suffit de ménager dans les récipients quelques petits orifices, qui ne tardent même pas à s'obstruer, pour éliminer toutes les matières gazeuses qui se forment, suivant lui, dans les premiers moments de l'opération.

Les dosages indiqués par Héron de Villefosse viennent également à l'appui de mon argumentation. Trois parties d'arsenic métallique et deux parties de soufre correspondent sensiblement à 1 équivalent de métal pour $2\frac{1}{2}$ à 3 équivalents de soufre, et j'ai fait voir que ce sont, à peu de chose près, les proportions dans lesquelles ces deux corps se combinent pour donner le réalgar.

Si l'on voulait le préparer au moyen de l'acide arsénieux, il faudrait un tout autre dosage, car le soufre devrait se combiner non-seulement avec l'arsenic, mais encore avec l'oxygène de l'acide arsénieux; chaque partie d'acide arsénieux exigerait alors au moins une partie et demie de soufre.

L'orpin ou réalgar se produit très-bien avec un pareil mélange; mais il est évident que, si l'on voulait appliquer ce procédé, il faudrait employer un tout autre appareil que celui indiqué par Héron de Villefosse, permettant de recueillir les gaz et de les utiliser : sans cela il y aurait danger pour la vie des ouvriers et pertes considérables de soufre et d'arsenic, qui chargeraient le prix de revient du produit et rendraient le procédé industriellement impossible.

L'orpin ou faux réalgar n'avait autrefois que fort peu d'usages; il est plus employé aujourd'hui et sa consommation s'accroît chaque année dans des proportions considérables. Il sert principalement à l'abatage des laines, et, mêlé à la chaux, il est la base du procédé connu des mégissiers sous le nom de procédé *à la chimie* ou au *rusma*.

Comme ce produit n'a jamais été fabriqué en France et que tout ce qui s'y emploie nous venait de l'étranger, il est facile de se rendre compte des progrès de sa consommation; il suffit, pour cela, de consulter les tableaux annuels ou décennaux du commerce de la France.

Voici quelques chiffres que j'ai extraits de ces tableaux; on y verra que l'accroissement de la consommation de ce produit est à peu près régulier.

Moyenne des importations par année.

De 1817 à 1826.....	10 858	kilogrammes
De 1827 à 1836.....	21 502	»
De 1837 à 1846.....	25 539	»
De 1847 à 1856.....	48 139	»
De 1857 à 1866.....	109 067	»

Voici le détail pour ces dix dernières années :

1857......	75159 kg	1863......	125739 kg
1858......	50545	1864......	108744
1859......	96903	1865......	119304
1860......	126192	1866......	189526
1861......	97463		
1862......	101093		1,090668

En 1867, l'importation a été de 183 077 kilogrammes.

Je n'ai pas les documents officiels pour les années suivantes.

§ IV. — Faux orpiment ou orpin jaune.

Avant de terminer, je dirai quelques mots sur un autre produit commercial, l'arsenic jaune, que l'on appelle aussi *orpin jaune* ou *faux orpiment*.

Ce produit ne se rattache que très-indirectement au sujet principal de ce Mémoire, car il ne s'obtient pas par l'action directe du soufre sur l'arsenic, et ce n'est pas à proprement parler un sulfure d'arsenic ; mais il vient d'Allemagne comme le réalgar et se fabrique dans les mêmes usines. D'un autre côté, il a été souvent confondu avec le trisulfure d'arsenic ou orpiment et, à ces divers titres, je dois m'en occuper ici.

Ce produit se prépare par l'action du soufre sur l'acide arsénieux et n'a, du reste, que fort peu d'usages.

Le faux orpiment se présente dans le commerce sous la forme de masses compactes d'un beau jaune, souvent orangé, presque opaques. Ces masses ont l'éclat vitreux de l'acide arsénieux et paraissent formées, comme lui, de couches superposées, de nuances variables, qui dénotent à première vue et la nature complexe du produit et son mode de préparation par sublimation. Ce corps n'est que de l'acide arsénieux coloré par un sulfure d'arsenic ; son analyse est facile à faire par l'eau bouillante, qui dissout l'acide arsénieux et laisse le sulfure insoluble.

Guibourt a trouvé qu'il contenait 94 pour 100 d'acide

arsénieux et 6 pour 100 seulement de sulfure d'arsenic. Dans mes expériences, j'ai trouvé que la quantité de sulfure d'arsenic pouvait varier de 5 à 20 pour 100 suivant la nuance.

Il restait à déterminer à quel sulfure d'arsenic ce produit devait sa coloration, car Guibourt ne s'est point posé cette question. Il ne m'a pas été difficile de constater que le sulfure d'arsenic séparé par l'eau bouillante était le bisulfure d'arsenic AsS^2. Du reste ce résultat pouvait être prévu, le bisulfure d'arsenic étant le plus volatil de tous les sulfures d'arsenic.

La préparation du faux orpiment a été donnée exactement par Héron de Villefosse. J'ai pu constater que les dosages indiqués par lui donnent de très-bons résultats. Ces dosages avaient été l'objet de quelques critiques; on trouvait la quantité de soufre trop faible, parce qu'on partait d'une donnée théorique inexacte, qui consistait à considérer le produit comme un trisulfure d'arsenic. Nous savons maintenant que le trisulfure d'arsenic obtenu par la voie sèche ne lui ressemble ni par l'aspect ni par la composition.

SUR LA PRODUCTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE AU MOYEN DE L'OXYDE DE CARBONE, ET SUR L'ALCOOLATE DE BARYTE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les alcalis absorbent l'oxyde de carbone, avec production d'acide formique. Remplace-t-on l'eau par les alcools, dans la dissolution des bases alcalines, il semble que l'on devrait obtenir les acides gras, formés par l'addition des éléments de l'alcool mis en œuvre avec ceux de l'oxyde de carbone :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 \text{; formiate.}$$
$$C^2O^2 + C^4H^5KO^2 = C^6H^5KO^4 \text{; propionate.}$$

J'ai reconnu que cette réaction a lieu, en effet, mais sur une petite quantité d'oxyde de carbone seulement, la majeure partie se changeant en formiate (*Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. I, p. 304, 1860; *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXI, p. 465, 1861). M. Hagemann a reproduit récemment la même observation (*Deutsche chemische Gesellschaft* zu Berlin, t. IV, p. 877; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVII, p. 165, 1872). Je n'aurais pas cru utile de revenir sur ce sujet si le mécanisme véritable de la transformation ne méritait une attention spéciale.

2. J'avais d'abord attribué la production prédominante du formiate alcalin à la présence de l'eau dans l'alcoolate alcalin. Cependant l'absorption de l'oxyde de carbone, beaucoup plus rapide en présence de l'alcool qu'en présence de l'eau, indique quelque chose de spécial.

J'ai été confirmé dans cette opinion par ce fait que l'alcoolate de soude, préparé au moyen du sodium et de l'alcool absolu, absorbe également l'oxyde de carbone : la liqueur étendue d'eau fournit du formiate comme produit principal. Cependant l'absence de l'eau nécessaire à sa constitution indique qu'il ne saurait préexister.

Pour acquérir une certitude plus grande à cet égard, en excluant tout doute possible relativement à l'intervention de l'humidité atmosphérique, ou de la présence d'une trace d'eau dans l'alcool employé au moment de la formation de l'alcoolate alcalin, j'ai reproduit l'expérience avec l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool, $C^4H^5BaO^2$; cette dissolution exclut d'une façon absolue l'intervention de l'eau, parce que la moindre trace d'eau précipite aussitôt une quantité équivalente d'hydrate de baryte. J'ai signalé cet alcoolate dans le présent Recueil (3e série, t. XLVI, p. 180, 1856), et j'en ai fait depuis une étude plus exacte, dont je vais d'abord résumer les résultats.

3. *Alcoolate de baryte.* — On prépare une solution de baryte dans l'alcool anhydre, en laissant en contact l'alcool

absolu du commerce avec de la baryte anhydre pendant une nuit; puis on filtre sous une cloche la liqueur, qui s'est déshydratée sans dissoudre encore de baryte. On y introduit une seconde fois de la baryte caustique, qui s'y dissout en partie dans l'espace de quelques heures; en même temps la liqueur se colore en jaune. La moindre trace d'eau ajoutée à cette liqueur en précipite aussitôt de l'hydrate de baryte, lequel est insoluble dans l'alcool absolu, tandis que la baryte anhydre s'y dissout.

Cette dissolution renferme un alcoolate défini, $C^4H^5BaO^2$, dissous dans l'alcool anhydre. Sa distillation ménagée fournit le meilleur procédé connu pour préparer l'alcool pur; c'est même le seul procédé qui soit exempt de doute, parce qu'il porte avec lui son contrôle.

Établissons d'abord la composition véritable de l'alcoolate de baryte défini.

Cet alcoolate peut être obtenu en faisant bouillir avec précaution, dans une cornue tubulée, une solution alcoolique de baryte : il se sépare sous la forme d'un corps insoluble à chaud, mais qui se redissout pendant le refroidissement. On décante l'alcool surnageant à chaud et on dessèche rapidement à 100 degrés l'alcoolate qui reste, sans le faire sortir de la cornue, mais en opérant dans un courant d'hydrogène *absolument sec.*

La dernière opération est délicate; la moindre négligence la compromet.

J'ai dosé l'alcool et la baryte régénérés par l'action de l'eau sur le composé. J'ai obtenu :

Baryte	68,0
Alcool	39,0
	107,0

La formule exige :

BaO	67,4
Alcool	40,5
	107,9

On remarquera que la somme de l'alcool et de la baryte est supérieure au poids du composé primitif; ce qui démontre l'élimination des éléments de l'eau dans la formation dudit composé.

La formule en est semblable à celles des alcoolates obtenus par la réaction des métaux alcalins sur l'alcool absolu :

Alcoolate de baryte...........	$C^4H^5BaO^2$
Alcool sodé..................	$C^4H^5NaO^2$.

La préparation de ce corps au moyen de la baryte anhydre et de l'alcool absolu implique dès lors la séparation d'un équivalent d'eau enlevé à l'alcool, c'est-à-dire la production simultanée de l'hydrate et de l'alcoolate de baryte :

$$C^4H^6O^2 + 2BaO = C^4H^5BaO^2 + BaHO^2.$$

Il ne me paraît pas douteux que les solutions alcooliques de potasse et de soude ne renferment des composés analogues.

Signalons encore les faits suivants. L'alcoolate de baryte, laissé en contact avec son eau mère pendant le refroidissement, s'y redissout complétement. Il se redissout même dans une partie seulement de cette eau mère, dont on a décanté le reste; ce qui fournit une liqueur plus concentrée que la dissolution primitive. J'ai ainsi obtenu des liqueurs renfermant jusqu'à 2gr,138 de baryte anhydre dans 10 centimètres cubes. La densité était égale à 1,031 à 9 degrés; ce qui indique une contraction considérable.

4. *Ethylformiate de baryte.* — L'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool absolu absorbe lentement l'oxyde de carbone sec, à la température ordinaire. Par exemple, 8 centimètres cubes d'une solution alcoolique renfermant 1gr,50 de baryte anhydre ont dissous

En 24 heures..	1 centimètre cube d'oxyde de carbone sec.		
90 » .	15	»	»
9 jours. .	30	»	»
14 » .	45	»	»
27 » .	60	»	»

A 100 degrés et en tube scellé, l'absorption n'a pas lieu d'une manière sensible, dans l'espace de quelques heures; sans doute à cause de l'insolubilité de l'alcoolate dans l'alcool à cette température.

Le composé qui prend naissance à froid est soluble dans l'alcool absolu, ce qui le distingue du formiate de baryte. Cependant je n'ai pas obtenu de liqueurs qui en renfermassent plus de 3 pour 100. Son analyse offre de grandes difficultés, attendu que la moindre trace d'eau le détruit; d'autre part, il contient toujours un excès notable d'alcoolate de baryte, parce qu'on ne réussit pas à saturer d'oxyde de carbone la baryte contenue dans la liqueur.

Le corps que j'ai analysé a été obtenu comme l'alcoolate de baryte, c'est-à-dire en évaporant la solution alcoolique au bain-marie, dans une cornue tarée, au moyen d'un courant d'hydrogène absolument desséché. Cela fait, j'ai pesé le produit, puis ajouté de l'eau; ce qui a transformé le nouveau composé en alcool et formiate de baryte; j'ai titré l'alcool par distillation, la baryte libre par un essai alcalimétrique fait au moyen de l'acide sulfurique; enfin le formiate de baryte, qui demeurait seul dans la liqueur filtrée, a été isolé par évaporation, pesé, puis changé en sulfate de baryte que l'on a pesé, pour contrôler la composition du formiate.

D'après ces données, et en admettant que la baryte libre de la liqueur fût primitivement à l'état d'alcoolate, il est facile de calculer la composition du sel barytique soluble dans l'alcool absolu, qui avait été formé par la réaction de l'oxyde de carbone sur la solution alcoolique de baryte. Plusieurs analyses ont montré que 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide formique étaient régénérés simultanément, et elles ont conduit à la composition suivante : $C^6H^5BaO^4$.

C'est la formule d'un corps isomérique avec le propionate; mais il s'en distingue aisément. En effet, le nouveau

corps se dédouble immédiatement sous l'influence de l'eau en alcool et formiate de baryte :

$$C^6H^5BaO^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2HBaO^4.$$

En outre, il est soluble dans l'alcool absolu, tandis que le propionate y est insoluble. On a retrouvé, en effet, une très-petite quantité de propionate, formé simultanément, dans une matière blanche précipitée sur les parois des éprouvettes, au sein desquelles l'oxyde de carbone avait été absorbé par l'alcoolate de baryte.

En résumé, l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool absorbe lentement l'oxyde de carbone à la température ordinaire : il donne ainsi naissance à un composé soluble dans l'alcool absolu, l'*éthylformiate de baryte,* isomérique avec le propionate :

$C^4H^5BaO^2, C^2O^2$ ou $C^4H^4(C^2HBaO^4)$.. éthylformiate.
$C^6H^5BaO^4$...................... propionate.

Ce composé est le type d'une nouvelle classe d'acides éthérés, isomériques avec les acides gras. Il se décompose aussitôt sous l'influence de l'eau en formiate alcalin et alcool.

La formation de l'éthylformiate de baryte et des éthylformiates alcalins, en général, est la clef de la réaction des alcoolates alcalins sur l'oxyde de carbone. Elle est d'ailleurs simultanée avec la production d'une petite quantité de propionate isomérique. En un mot, les deux corps isomères se produisent simultanément, quoique en proportion très-inégale, suivant que l'oxyde de carbone se porte de préférence sur les éléments éthyliques, ou sur les éléments aqueux, contenus dans l'alcoolate alcalin générateur :

$$\text{Propionate....} \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4.NaHO^2 \\ C^2O^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Éthylformiate.} \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4.NaHO^2 \\ \qquad\quad C^2O^2 \end{array} \right.$$

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS;

PAR M. BERTHELOT.

QUATRIÈME MÉMOIRE [1].

RECHERCHES SUR LES SELS MÉTALLIQUES ET SUR LES SELS FERRIQUES EN PARTICULIER.

I. — NOTIONS GÉNÉRALES.

1. Dans le présent Mémoire, je me propose d'étudier la constitution des sels métalliques dissous et les doubles décompositions entre ces corps, les sels alcalins et les autres sels métalliques dissous, en leur appliquant les principes et les méthodes employés dans mes *Recherches sur les acides forts et sur les acides faibles et sur les sels qu'ils forment avec la potasse, la soude et l'ammoniaque* [2]. Je vais soumettre à une étude semblable les sels métalliques, formés par les oxydes de zinc, de cuivre, de plomb, par le protoxyde de fer et surtout par le peroxyde de fer, sur lequel j'ai fait beaucoup d'expériences.

2. Le résultat général de cette étude est le même que pour les sels ammoniacaux et alcalins : le sel le plus stable, produit par l'union de l'acide fort avec la base forte, se forme de préférence. Le sel le plus stable est défini à la fois par la moindre variabilité de sa chaleur de formation, en présence de diverses quantités d'eau, et par sa tendance moindre ou nulle à former des sels basiques sous l'influence

---

(1) *Voir* le premier Mémoire, p. 94, — le deuxième Mémoire, p. 289, — le troisième Mémoire, p. 433 du t. XXIX des *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 100 et 433.

de l'eau employée, soit en excès, soit à diverses températures. Ajoutons enfin que le sel le plus stable est en même temps celui dont la formation dégage le plus de chaleur, ce qui me paraît être la condition déterminante des réactions où il prend naissance [1].

3. Toutes ces circonstances sont semblables à celles que présente l'étude des sels ammoniacaux, et elles peuvent être interprétées de la même manière.

En effet, les sels métalliques dissous ne doivent pas être regardés comme un simple mélange de l'eau avec le sel solide. En réalité, il se produit un certain équilibre entre ces deux corps, et il en résulte un système complexe, renfermant à la fois le sel neutre et l'eau d'une part, une certaine proportion d'acide libre et un sel basique (ou même un oxyde libre) d'autre part : le sel basique ou l'oxyde libre se précipite souvent de lui-même au bout de quelque temps, et il peut être manifesté dès l'origine par diverses épreuves.

Ceci posé, l'acide libre que contient la dissolution du sel métallique agira sur tout autre sel dissous dans la même liqueur. Si c'est un acide fort et si l'autre sel renferme une base alcaline unie avec un acide plus faible, comme il arrive en opposant le sulfate ferrique à l'acétate de soude, l'acide fort s'unira à la base alcaline de préférence à l'acide faible, ainsi qu'on peut l'établir par des mesures thermiques exécutées sur le simple mélange de l'acétate de soude et de l'acide fort, et par d'autres épreuves. Par suite, l'équilibre primitif entre le sel métallique et l'eau se trouvera troublé; une nouvelle proportion du sulfate ferrique se décomposera en acide libre et sel basique (ou oxyde libre). L'acide sulfurique, devenu libre, réagit encore sur une nouvelle proportion d'acétate de soude; il se change en sulfate de soude, et ainsi de suite, jusqu'à transformation complète, ou à peu près. Le sel basique, ou l'oxyde, mis en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 103.

liberté simultanément, n'empêche pas le jeu de ces transformations, parce qu'il est attaqué lui-même par l'acide acétique, dont la production est corrélative et qu'il est changé par cet acide, soit en acétate ferrique, soit en un mélange de sulfate ferrique neutre et d'acétate ferrique, ou plus exactement dans un système où ces deux sels, diversement décomposés, font équilibre à l'eau qui les tient dissous.

Tel est le mécanisme en vertu duquel le sulfate ferrique et l'acétate de soude, mis en présence de l'eau, se changent entièrement, ou à peu près, en sulfate de soude et acétate ferrique. En résumé, ce mécanisme est la conséquence de la formation du sulfate de soude, laquelle dégage plus de chaleur qu'aucun des autres sels possibles; elle résulte en même temps de l'état de décomposition partielle des sels, aux dépens desquels le sulfate de soude peut se former dans les liqueurs.

Les mêmes réactions peuvent être observées lorsqu'on mélange un sel ferrique dissous, non-seulement avec un sel à base alcaline, mais aussi avec un sel de zinc, de cuivre, et même de protoxyde de fer, comme le prouvent les mesures thermiques. Leur interprétation est identique, les protoxydes métalliques dégageant plus de chaleur que le peroxyde de fer en s'unissant aux mêmes acides, et formant des sels dont la décomposition partielle par l'eau est moins avancée.

Enfin les sels de zinc, de cuivre, et même de plomb, dissous et mis en présence des sels alcalins, donnent lieu à des doubles décompositions analogues, et qui s'expliquent également par l'état de décomposition partielle des sels métalliques et par l'excès de chaleur dégagée dans la formation des sels alcalins.

4. Voici par quelles méthodes nous chercherons à établir les résultats précédents. Nous examinerons d'abord la *constitution* véritable *des sels métalliques dissous,* puis

nous constaterons les *doubles décompositions entre les sels dissous* par les procédés thermiques.

Arrêtons-nous un moment sur le principe de ces derniers procédés, qui mérite attention; en effet, ils reposent à la fois sur la différence entre les chaleurs de neutralisation et sur la variation de cette différence avec la concentration.

5. *Différence entre les chaleurs de neutralisation.* Les doubles décompositions entre les sels dissous peuvent être constatées et jusqu'à un certain point mesurées, toutes les fois qu'une base, en s'unissant à deux acides donnés, en présence d'une quantité d'eau déterminée, dégage des quantités de chaleur telles, que leur différence ne soit pas la même que celle des quantités de chaleur dégagées par une autre base unie aux deux mêmes acides. En d'autres termes, N et N_1 étant les quantités de chaleur dégagées lorsque la première base s'unit avec deux acides donnés, N' et N'_1 les quantités dégagées par la seconde base et les mêmes acides, la double décomposition pourra être accusée par le thermomètre, toutes les fois que l'on aura

$$N - N_1 \gtrless N' - N'_1 ;$$

c'est-à-dire

$$(N - N_1) - (N' - N'_1) \gtrless o.$$

Pour déterminer cet écart par expérience, il suffit de mélanger d'une part la dissolution du sel formé par un acide, uni à une base donnée, avec la dissolution du sel formé par l'autre base unie à l'autre acide, et de mesurer la chaleur dégagée ou absorbée, K. D'autre part, on opère le mélange réciproque, c'est-à-dire qu'on mêle les dissolutions des deux sels formés par les mêmes acides unis à l'autre base, en opérant en présence de la même quantité d'eau, et l'on mesure la chaleur dégagée ou absorbée, K_1. On a en toute rigueur

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1).$$

Ce théorème se démontre en prenant : comme système

initial, les dissolutions des deux acides et des deux bases séparées et, comme système final, les quatre liqueurs mélangées. Le résultat thermique est le même, quel que soit l'ordre suivi dans les mélanges.

Si les deux sels mélangés sont l'un et l'autre formés par une base forte unie avec un acide fort, l'observation ([1]) prouve que K_1 et K sont tous deux très-petits pour des liqueurs étendues, et, par suite, leur différence est également très-petite. C'est la petitesse des quantités de chaleur dégagées lors du mélange des deux solutions qui avait donné lieu à l'hypothèse de la *thermoneutralité saline*, laquelle est vraie approximativement pour de tels sels, mais non d'une manière absolue.

Il en est autrement lorsqu'on mélange deux sels formés, l'un par une base forte unie à un acide faible, l'autre par une base faible unie à un acide fort; l'une des deux valeurs, K_1, K, parfois même toutes les deux, prend alors une valeur notable.

6. *Influence de la concentration inégale*. C'est ici l'un des points les plus délicats et les plus importants de mes recherches. Je vais établir en effet qu'une différence sensible entre les chaleurs de neutralisation pourra toujours être mise en évidence par le thermomètre, en faisant varier la concentration, toutes les fois que l'un des sels sera altéré par l'eau dans sa constitution, d'une manière plus notable que les trois autres sels qui peuvent exister ou se produire au sein des liqueurs. En effet, dans cette condition, et lorsqu'on opère avec des solutions étendues, trois des valeurs, N, N', N_1, éprouvent des changements nuls ou très-faibles sous l'influenee de la dilution; tandis que la quatrième valeur, N'_1, varie notablement ([2]).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 497.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 463 et 480.

Soit donc la différence

$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N'_1),$$

calculée d'après les nombres obtenus pour une certaine concentration; soit la différence analogue

$$K_1^{(\alpha)} - K^{(\alpha)} = [N^{(\alpha)} - N_1^{(\alpha)}] - [N^{(\alpha)\prime} - N_1^{(\alpha)\prime}]$$

pour une autre concentration; on aura approximativement, d'après la supposition faite,

$$N = N^{(\alpha)}; \quad N_1 = N_1^{(\alpha)}; \quad N' = N'^{(\alpha)},$$

tandis que $N'^{(\alpha)}_1$ différera notablement de N'_1; ce qui entraîne une variation correspondante de la valeur $K_1^{(\alpha)} - K^{(\alpha)}$.

En particulier, si la différence $K_1 - K$ est nulle ou sensiblement, c'est-à-dire si

$$(N - N_1) = (N' - N'_1),$$

pour une certaine concentration, cette égalité ne subsistera pas pour une concentration différente.

Telle est la méthode à laquelle j'ai eu recours dans plusieurs de mes expériences.

Cette méthode se réduit, dans la plupart des cas, à la mesure de données beaucoup plus simples. En effet, les variations de N_1 se réduisent à

$$\Delta = N' - N,$$

c'est-à-dire, en toute rigueur, à la chaleur de dilution du sel le plus décomposable, toutes les fois que la chaleur de dilution de l'acide et de la base correspondants sont négligeables ([1]). Lorsque ce cas sera réalisé, la variation de $K_1 - K$ se réduira à peu de chose près à celle de K_1 (ou de K), et cette dernière variation, c'est-à-dire *la chaleur dégagée ou absorbée lors du mélange des deux solutions*

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 461.

salines, sera égale ou sensiblement *à la chaleur de dilution du sel le moins stable* qui préexistera, ou qui prendra naissance dans les liqueurs.

Ces principes étant posés, je vais examiner :

1° La constitution des dissolutions des sels ferriques;

2° L'action qu'elles éprouvent de la part des acides et des sels alcalins;

3° La constitution et les réactions des sels de zinc en dissolution;

4° La constitution et les réactions des sels de cuivre et de plomb en dissolution;

5° Les réactions des sels formés par les protoxydes métalliques en dissolution, sur les sels ferriques.

II. — Sels de peroxyde de fer. — Constitution des dissolutions.

1. L'étude des doubles décompositions où figurent les sels de peroxyde de fer est des plus instructives; mais cette étude doit être précédée par celle de l'état véritable de combinaison affecté par lesdits sels simplement dissous. On sait, en effet, quels singuliers phénomènes offrent les dissolutions ferriques, comment l'acétate ferrique, d'après Péan de Saint-Gilles ([1]), le chlorure ferrique, d'après MM. Debray ([2]), Krecke ([3]), Tichborne ([4]) et divers autres, sont décomposés par la chaleur dans leurs dissolutions, en acide libre et oxyde de fer, ce dernier étant précipitable en nature par divers réactifs; on connaît aussi les expériences de Graham sur l'oxyde de fer colloïdal ([5]), qui existe dans

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 47.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 913.

([3]) *Archives néerlandaises*, t. VI, 1871.

([4]) *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 1871.

([5]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 177.

les dissolutions des sels basiques et qui peut être isolé par dialyse.

J'ai fait de nouvelles expériences sur ce sujet, en m'aidant du thermomètre.

2. *Préparation.* — J'ai préparé d'abord du *sulfate de peroxyde de fer* très-pur. La préparation en est connue; mais elle exige beaucoup d'attention.

Elle consiste à peroxyder du sulfate de protoxyde de fer dissous, à l'aide de l'acide nitrique étendu, en présence d'un demi-équivalent d'acide sulfurique libre, et même un peu plus. On évapore à sec et l'on chauffe le sel avec précaution, dans un têt à rôtir entouré de quelques charbons, jusqu'à ce que toute l'eau et tout l'acide libre soient expulsés. Il faut éviter de pousser trop loin l'action de la chaleur pour ne pas former un sel basique. Avec de l'habitude on réussit sans trop de difficulté.

J'ai fait préparer ainsi sous mes yeux, en plusieurs opérations, plus de 2 kilogrammes de sulfate ferrique, rigoureusement pur, et correspondant à la formule

$$3SO^3, Fe^2O^3 \quad \text{ou} \quad SO^4 fe,$$

en posant, pour abréger, $fe = \frac{2}{3}Fe = 18,7$.

Pour en vérifier la pureté, je prépare une liqueur renfermant 1 équivalent $SO^4 fe$ ($66^{gr},7$) par litre, la dissolution du sel étant opérée à froid, ce qui exige deux ou trois jours de contact; car le sel se comporte d'abord comme une substance presque insoluble, puis il s'hydrate lentement et finit par se dissoudre en totalité. Cela fait, je précipite 25 centimètres cubes de cette liqueur, par un volume rigoureusement équivalent de potasse titrée. La liqueur filtrée doit être sans action sur le tournesol bleu ou rouge; mais elle devient acide par l'addition de la moindre trace d'acide sulfurique. C'est là une épreuve à la fois très-sensible et très-rigoureuse de la pureté du sulfate ferrique. Tous les échantillons employés dans mes expériences ont été soumis

à cette épreuve, à laquelle ne résisteraient ni un sel basique, ni un sel incomplétement débarrassé de l'acide excédant.

L'*acétate ferrique* a été préparé par double décomposition à l'état dissous, au moyen du sulfate ferrique et de l'acétate de plomb équivalent. Ce sel ne peut être obtenu sous forme solide.

Quant à l'*azotate ferrique*, c'est un sel cristallisé, bien défini. Celui que j'ai employé répondait exactement, d'après l'analyse, à la formule : AzO^6fe, 6Aq, c'est-à-dire $3AzO^5, Fe^2O^3 + 18HO$.

Cette analyse a été faite en déterminant d'une part la proportion de sesquioxyde de fer par une calcination ménagée, et d'autre part en précipitant une liqueur normale d'azotate ferrique, préparée par pesée ($67^{gr}, 3$ de sel cristallisé $= 1^{lit}$), par un volume rigoureusement équivalent de potasse.

La première détermination a fourni 19,9 et 19,7, au lieu de 19,8 centièmes indiqués par la théorie.

La seconde détermination a produit une liqueur qui n'était ni acide, ni alcaline au tournesol; ce qui prouve que la potasse employée a trouvé dans la liqueur précisément 1 équivalent d'acide pour la saturer.

J'ai encore employé du chlorure ferrique, obtenu en étendant d'eau une solution concentrée que l'on avait préparée avec soin. Toutefois le dosage de l'oxyde ferrique, contenu dans un poids connu de la liqueur, étant comparé avec sa précipitation par une solution normale de potasse, suivie de l'essai alcalimétrique de la liqueur filtrée, indiquait la présence de 2 à 3 centièmes d'oxyde ferrique excédant, par rapport à la composition normale du chlorure ferrique. Je ne me suis servi de cette liqueur que dans des cas assez rares, à cause de ce léger excès d'oxyde.

Voici les expériences que j'ai faites sur les sels ferriques désignés : elles sont relatives à l'influence de la dilution, du

temps, de la chaleur, de la proportion relative d'acide ou de base, enfin de la présence d'un autre sel de même base ou de même acide.

3. *Sulfate ferrique.*

1° *Influence de la dilution.* — La dilution ne modifie pas, d'une manière appréciable au thermomètre, la nature du sulfate ferrique, dissous dans la portion d'eau convenable pour mes essais :

SO^4fe (1 équiv. = 2^{lit}) + eau (2^{lit}) a dégagé + 0,03,
SO^4fe (1 équiv. = 2^{lit}) + eau (8^{lit}) a dégagé + 0,10.

Ce sont des valeurs trop petites pour être garanties; elles indiquent une réaction très-faible, ou compensée par des actions contraires.

L'action décomposante de l'eau sur le sulfate ferrique n'est cependant pas douteuse : on sait, en effet, qu'une solution étendue laisse précipiter à 100 degrés un sel basique; cette précipitation a lieu à une température d'autant plus basse, que la solution est plus diluée. En présence de dix mille parties d'eau, elle se manifeste déjà à la température ordinaire ([1]). On est donc autorisé à admettre que, dans les solutions plus concentrées, il y a déjà quelque séparation entre l'acide et la base : la chaleur absorbée dans cette séparation, pour chaque équivalent de sel détruit, serait à peu près la moitié de la chaleur dégagée dans la formation du sulfate ferrique neutre proprement dit, d'après des nombres que je donnerai plus loin. Or il suffit que les quantités d'eau additionnelles, employées dans les expériences ci-dessus, ne décomposent pas plus de 4 à 5 pour 100 du poids du sel dissous, pour que la réaction cesse d'être sensible au thermomètre.

Je crois essentiel de remarquer ici que le mot *dissociation*, appliqué parfois à la décomposition des sels ferriques

([1]) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. III, p. 586, édition française, 1847.

par l'eau, est impropre ; aussi bien que dans toutes les circonstances où un sel n'est pas séparé en acide anhydre et base anhydre. En effet, dans la décomposition des solutions salines, comme dans celle des éthers, le corps composé ne se résout pas simplement dans ses composants, ce qui serait une dissociation véritable; mais il y a reproduction de deux corps *hydratés*, acide et base, ou acide et alcool, avec fixation des éléments de l'eau. Celle-ci intervient chimiquement et donne naissance à un certain équilibre, déterminé par la masse relative de l'eau, aussi bien que par celle des trois autres composants. J'insiste d'autant plus fortement sur ce point qu'il tend à s'établir dans le langage des chimistes une certaine confusion entre deux idées très-différentes, confusion préjudiciable à la claire notion des lois de la Mécanique chimique ([1]).

2° *Influence du temps.* — L'action de l'eau n'est pas accrue d'une manière notable sous l'influence du temps, au moins dans l'espace de trois semaines. Pour m'en assurer, j'ai examiné l'action de la potasse sur diverses solutions de sulfate ferrique, au moment même de leur préparation et au bout de quelque temps. J'ai trouvé

			Cal
SO^4fe (1 éq. = 2^{lit})	+ KO (1 éq. = 2^{lit})	solution récente . .	+ 10,01
SO^4fe (1 éq. = 2)	+ KO (1 éq. = 2)	après quelques sem.	+ 10,10
SO^4fe (1 éq. = 2)	+ KO (1 éq. = 2)	après 18 mois. . . .	+ 9,90
SO^4fe (1 éq. = 10)	+ KO (1 éq. = 2)	solution récente. .	+ 9,9
SO^4fe (1 éq. = 10)	+ KO (1 éq. = 2)	après 3 semaines..	+ 9,8

Les déterminations précédentes ont été faites chacune par la méthode des observations alternées, c'est-à-dire en versant tantôt la potasse dans le sel ferrique, tantôt le sel ferrique sur la potasse ; les résultats concordent.

La stabilité relative du sulfate ferrique, attestée par ces

([1]) Voir aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 493.

essais, contraste, on le verra, avec la décomposition graduelle de l'acétate, laquelle est bien plus considérable, dans les mêmes limites de concentration.

On conclut encore des nombres ci-dessus :

$$SO^4H \text{ dilué} + \tfrac{1}{3}Fe^2O^3 = SO^4fe \text{ dissous dégage (en présence de } 4^{lit}) + 5,7.$$

3° *Influence de la chaleur.* — J'ai cherché si l'action de l'eau, développée sous l'influence de la chaleur, donnait lieu à une modification permanente dans les solutions de sulfate ferrique.

On sait qu'une solution de ce sel dans 200 parties d'eau laisse précipiter par ébullition la moitié de l'oxyde, et cette proportion croît avec la quantité d'eau. Il s'agit de savoir si les liqueurs sont déjà modifiées, même sans qu'il y ait formation de précipité.

Or j'ai trouvé que les liqueurs concentrées ne paraissent pas éprouver, sous l'influence d'une ébullition de courte durée, de modification qui subsiste après refroidissement. En effet, j'ai pris une solution normale (1 éq. $= 2^{lit}$) ; la liqueur, exposée pendant quelques minutes à une température de 100 degrés, puis refroidie, a été traitée par KO (1 éq. $= 2^{lit}$) : elle a dégagé $+10,15$, c'est-à-dire sensiblement la même quantité de chaleur qu'avant l'échauffement.

Au contraire, le précipité qui se forme sous l'influence d'une ébullition plus prolongée, maintenu en contact avec la liqueur après refroidissement, ne s'est pas redissous, même au bout de dix-sept mois : ceci prouve que la réaction qui lui donne naissance n'est pas réversible. Elle n'appartient donc ni à la classe des dissociations, ni à la classe plus générale des équilibres, contrairement à l'interprétation que plusieurs auteurs ont donnée de cette décomposition.

4° *Influence d'un excès d'acide.* — Au lieu de faire varier la proportion d'eau pour déterminer dans les liqueurs

la formation de l'oxyde ferrique libre (ou d'un sel basique), on peut faire varier les autres composants du sel, l'acide sulfurique par exemple :

$$SO^4 fe\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + SO^4 H\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}})\text{ dégage } + 0{,}46.$$

Cette quantité de chaleur l'emporte de beaucoup sur celle que dégagent les dilutions séparées de l'acide ou du sel par la même quantité d'eau et dans les mêmes conditions :

$$\left\{\begin{array}{l} SO^4 fe\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + \text{eau}\,(2^{\text{lit}}) + 0{,}03 \\ SO^4 H\;\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + \text{eau}\,(2^{\text{lit}}) + 0{,}18 \end{array}\right.$$

Il y a donc une réaction propre de l'acide sulfurique dissous sur le sulfate ferrique; mais elle peut représenter, soit un accroissement de combinaison entre l'acide et la base, avec formation plus avancée du sel neutre, soit la formation d'un sel acide. A la vérité, cette dernière formation dans les dissolutions donne lieu à une absorption de chaleur, quand on la réalise avec les autres sulfates neutres, alcalins ou métalliques, qui ont été étudiés. D'après ces analogies, le dégagement de chaleur observé plus haut traduirait une combinaison rendue plus complète, sous l'influence d'un excès d'acide, entre l'oxyde ferrique et l'acide sulfurique. Ce serait un nouvel indice de l'équilibre qui existe entre l'eau et les composants du sulfate ferrique dans les dissolutions.

5° *Influence d'un excès de base.* — Il n'est guère possible d'étudier directement la réaction de plusieurs équivalents d'oxyde de fer sur l'acide sulfurique, à cause des changements rapides que le peroxyde de fer précipité éprouve dans sa constitution ; mais on connaît divers sels basiques solubles dans l'eau, qui sont formés par cet oxyde, et il est facile de mesurer la chaleur dégagée lorsqu'on en sépare l'oxyde au moyen d'une solution de potasse. J'ai examiné l'un de ces sels, obtenu par une calcination un peu trop forte du sulfate ferrique neutre, sel basique qu'il est

facile de reproduire avec la même composition, comme je m'en suis assuré. C'est même le sel qui est obtenu le plus souvent par les commerçants dans la fabrication du sulfate ferrique ; il est vendu également sous le nom de ce dernier corps dans l'industrie. Le sel que j'ai analysé était anhydre et répondait à la formule

$$3SO^3, 2Fe^2O^3; \quad \text{ou} \quad SO^4fe + feO,$$

en prenant l'équivalent d'acide sulfurique comme unité.

Ces rapports méritent d'autant plus l'attention qu'ils sont ceux d'un sulfate de fer naturel hydraté, trouvé au Chili [1] et désigné sous le nom de *fibroferrite*.

Le sel basique que j'ai étudié se dissolvait complétement dans l'eau froide et la solution est demeurée inaltérée pendant dix-huit mois.

J'ai trouvé, avec un sel récemment dissous :

$$[SO^4fe + feO] (1 \text{ éq.} = 3^{\text{lit}}) \dot{+} KO (1 \text{ éq.} = 1^{\text{lit}}) \text{ dégage} + 10,4.$$

Cette réaction a été faite en présence d'un demi-équivalent de potasse en excès, afin de bien séparer l'acide sulfurique de l'oxyde ferrique. Elle conduit à peu près au même nombre que la réaction de la potasse sur le sulfate ferrique normal ; ce qui prouve que la combinaison du second équivalent d'oxyde ferrique avec le sulfate normal ne donne pas lieu à un dégagement de chaleur bien appréciable.

La transformation du sulfate ferrique neutre en sulfate basique, sous l'influence d'un excès d'oxyde, répond donc à un phénomène thermique très-faible : conclusion qui s'applique également, comme nous le verrons bientôt, aux autres sels basiques à base métallique.

Réciproquement, la séparation d'un sel neutre dissous en sel basique dissous et acide libre, sous l'influence de l'eau qui sert de dissolvant, a pour effet une absorption de

---

(1) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. III, p. 229; 1844.

chaleur, laquelle est voisine de la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide sur la base libre elle-même. Pour le sulfate ferrique notamment, on peut calculer la réaction

$$2[3SO^3, Fe^2O^3] + nHO = 3SO^4H + (3SO^3, 2Fe^2O^3) + n'HO,$$

c'est-à-dire $2SO^4fe$ devenant $SO^4fe, feO + SO^4H$. Cette réaction, rapportée à la dernière formule, absorberait

$$+5,3 - 5,7 \times 2 = -6,1,$$

valeur qui diffère peu de la quantité de chaleur $+5,3$ dégagée par l'entière séparation d'un équivalent de sulfate ferrique en acide sulfurique libre et oxyde ferrique.

Ces chiffres permettent de rendre compte des effets thermiques produits par l'action décomposante de l'eau, pourvu que l'on admette que celle-ci sépare d'abord une certaine proportion de sulfate ferrique normal en acide libre et sulfate bibasique, également soluble. Dans cette circonstance, il se produit un équilibre entre l'eau et le sulfate ferrique normal d'une part, opposés à l'acide sulfurique *hydraté* et au sulfate basique d'autre part. La formation ultérieure, sous l'influence de la chaleur, d'un sulfate basique insoluble, et qui ne se redissout pas pendant le refroidissement, ni même à la longue, répondrait à des effets plus compliqués, l'état moléculaire de l'oxyde ferrique lui-même étant modifié par la chaleur, comme nous le verrons tout à l'heure pour les dissolutions d'acétate ferrique.

6° *Influence d'un sel du même acide.* — La constitution réelle d'un sel dissous, à l'état de décomposition partielle, peut être manifestée par un autre ordre d'épreuves, que j'ai développées surtout à l'occasion des carbonates d'ammoniaque [1]. En effet, l'acide libre qui existe dans la dissolution d'un sel ferrique doit pouvoir réagir : soit sur le sel neutre formé par une autre base unie au même acide,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 463 et 485.

soit sur un sel ferrique formé par un autre acide, et ces réactions doivent être traduites par des effets thermiques plus ou moins considérables.

Ces inductions sont confirmées par mes expériences sur le mélange des sels ferriques et des sels alcalins formés par le même acide, comme par le mélange de deux sels ferriques différents. Soit d'abord le mélange des sels ferriques et des sels alcalins formés par l'acide sulfurique :

SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4Na (1 éq. = 2^{lit})..... — 0,52

De même :

SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4K (1 éq. = 2^{lit})..... — 0,45

De même encore :

3 SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4Am (1 éq. = 2^{lit}) absorbe — 0,20.

Ces dernières proportions répondent à la composition de l'alun ammoniacal.

Ces absorptions de chaleur offrent à peu près la même valeur pour les deux sulfates de potasse et de soude. Elles ne résultent pas de l'action simple de l'eau sur les deux sels séparés ; car

SO^4fe	(1 éq. = 2^{lit}) + eau (2^{lit})...	+ 0,03
SO^4Na	(1 éq. = 2) + eau (2)...	— 0,07
SO^4K	(1 éq. = 2) + eau (2)...	— 0,07
SO^4Am	(1 éq. = 2) + eau (2)...	+ 0,02

Mais le phénomène me paraît dû à la réaction propre de l'acide sulfurique libre contenu dans une solution ferrique sur le sulfate alcalin. En effet, cette réaction absorbe de la chaleur en produisant un bisulfate dissous [1] ; à équivalents égaux cette absorption s'élève à — 1,00 ; si l'acide est en présence d'un grand excès du sulfate alca-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 208.

lin, l'absorption est voisine de $-2,0$ pour chaque équivalent d'acide sulfurique.

Si l'on adoptait ce dernier chiffre comme mesure de la réaction opérée entre le sulfate ferrique et le sulfate de potasse, il accuserait 20 à 25 pour 100 d'acide sulfurique libre dans les liqueurs.

Toutefois, cette évaluation me semble exagérée, parce que le bisulfate alcalin tend à se former non-seulement aux dépens de l'acide libre préexistant, mais aussi aux dépens du sulfate ferrique dissous, l'équilibre entre le sel et l'eau étant troublé par la tendance à la formation d'un nouveau composé. Or chaque équivalent d'acide sulfurique engendré par la décomposition du sulfate ferrique, avec formation d'oxyde ou de sel basique, absorbe en se produisant $-6,0$ environ, ce qui fait $-8^{Cal},0$ pour chaque équivalent de bisulfate de potasse ou de soude provenant de cette origine (en présence d'un excès de sulfate alcalin). L'absorption de $-0,5$ constatée par l'expérience représenterait seulement $\frac{1}{16}$ d'équivalent, c'est-à-dire 6 pour 100 d'acide sulfurique développé sous l'influence du sulfate alcalin.

Le phénomène réel doit résulter du concours simultané des deux actions précédentes, c'est-à-dire de l'action de l'acide sulfurique préexistant sur le sel alcalin et de la formation aux dépens du sel ferrique d'une nouvelle proportion du même acide, lequel attaque également le sulfate alcalin dissous.

Pour étudier de plus près ces réactions intéressantes, j'ai fait varier les proportions relatives des deux sels réagissants, sulfate alcalin et sulfate ferrique :

$$\left\{\begin{array}{lll} SO^4 fe\,(1\text{ éq.} = 2^{lit}) + SO^4K\,(1\text{ éq.} = 2^{lit}). & & -0,45 \\ 5SO^4 fe\,(1\text{ éq.} = 2\phantom{^{lit}}) + SO^4K\,(1\text{ éq.} = 2\phantom{^{lit}}). & & -0,78 \\ 5SO^4K\,(1\text{ éq.} = 2\phantom{^{lit}}) + SO^4 fe\,(1\text{ éq.} = 2\phantom{^{lit}}). & & -0,72 \end{array}\right.$$

La réaction est donc accrue par la présence de l'un ou de l'autre des composants. Dans le cas où l'on opère en

présence d'un excès de sel alcalin, on peut admettre que la réaction répond à la proportion maximum de bisulfate, c'est-à-dire à une absorption qui serait — 2,0 pour chaque équivalent de bisulfate formé aux dépens de l'acide préexistant dans les liqueurs; ou de — 8,0 pour chaque équivalent d'acide formé par la décomposition immédiate du sulfate ferrique sous l'influence du sulfate alcalin.

Dans la première hypothèse, la solution ferrique contiendrait 36 pour 100 d'acide libre, quantité beaucoup plus forte que celle qui résulte des premières expériences.

Mais, dans la seconde hypothèse, il suffirait de dix centièmes d'acide développés sous l'influence du sulfate alcalin. L'addition de 4 équivalents de SO^4K aurait accru de $\frac{3}{100}$ environ (10 au lieu de 7) la proportion d'acide sulfurique libre enlevé au sulfate ferrique. Ce résultat, plus vraisemblable que le premier, tend à établir que l'absorption de chaleur observée est due surtout à la transformation partielle du sulfate ferrique et du sulfate de potasse préexistants en bisulfate de potasse.

L'action exercée par un excès de sulfate ferrique est conforme à cette opinion. En effet, si la solution ferrique contenait 36 pour 100 d'acide libre, $5SO^4fe$ représenteraient 1,8 équivalent d'acide libre, dont la réaction sur SO^4K absorberait $1^{Cal},7$ environ ([1]), plus du double de l'absorption constatée par expérience. Dans l'hypothèse contraire, le sulfate alcalin doit tendre à se changer entièrement en bisulfate, ou plus exactement à produire la totalité de ce sel qui puisse exister en présence de la proportion d'eau employée ; ce qui donnerait lieu à une absorption de — 0,9 environ ([2]), au lieu de — 0,78 qui ont été observés.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 208.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 209.

L'accord peut être regardé comme suffisant, d'autant plus qu'il s'agit d'un équilibre complexe.

En résumé, le mélange du sulfate ferrique dissous avec un sulfate alcalin donne lieu à des phénomènes thermiques spéciaux, que l'on peut expliquer par la formation d'un bisulfate dans les liqueurs, aux dépens du sulfate alcalin et de l'acide sulfurique, qui résulte lui-même de la décomposition partielle du sulfate ferrique.

En outre, il résulte de la discussion précédente que : 1° l'acide sulfurique préexiste pour quelque petite portion dans la liqueur, car autrement la réaction ne pourrait pas commencer.

2° Mais la majeure partie de cet acide est engendrée par le progrès de la réaction elle-même; car la proportion d'acide qui intervient est trop forte pour qu'on puisse en supposer la préexistence intégrale.

Tous ces phénomènes attestent divers équilibres spéciaux entre l'eau, le sel ferrique et le sulfate alcalin, équilibres variables comme toujours avec les proportions relatives des composants, mais très-propres à mettre en évidence la préexistence d'une petite quantité d'acide sulfurique libre dans la solution du sulfate ferrique.

Je n'ai pas négligé d'examiner l'influence du temps sur ces équilibres complexes. A cet effet, j'ai dissous dans l'eau froide l'alun ammoniacal, combinaison toute formée de sulfate ferrique et de sulfate alcalin, et j'ai déterminé immédiatement la chaleur dégagée lorsqu'on précipite l'oxyde ferrique par un équivalent de soude. L'expérience a été comparée avec la précipitation du sulfate ferrique isolé, par la même base, en présence de la même quantité d'eau; elle a été répétée trois mois et dix-huit mois plus tard sur la solution conservée de l'alun ammoniacal. J'ai trouvé :

Alun de fer et d'ammoniaque :

$$(3SO^3, Fe^2O^3) + SO^4Am + 24HO,$$

c'est-à-dire

$$3SO^4fe + SO^4Am + 24HO,$$

d'après la notation employée plus haut, ou bien encore

$$SO^4fe + \tfrac{1}{3}SO^4Am + 8HO;$$

$(SO^4fe + \frac{1}{3}SO^4Am)$ (1 éq. $= 4^{lit}$) solution récente (¹).
+ NaO (1 éq. $= 4^{lit}$) + 9,87

Même liqueur après trois mois... + NaO (1 éq. $= 4^{lit}$) + 9,84

D'ailleurs

SO^4fe (1 éq. $= 4^{lit}$) + NaO (1 éq. $= 4^{lit}$)......... + 10,1

et

SO^4fe (1 éq. $= 2^{lit}$) + $\frac{1}{3}SO^4Am$ (1 éq. $= 2^{lit}$) absorbe. − 0,07

Au bout de dix-huit mois, la liqueur avait déposé une petite quantité de sel basique. Cependant l'altération produite n'était pas sensible au thermomètre, car la chaleur dégagée par la potasse a été trouvée......... + 9,72; ce qui ferait + 9,9 pour la soude.

Ces chiffres s'accordent entre eux, dans les limites d'erreur des expériences, en tenant compte de la petite différence qui existe entre la chaleur de formation du sulfate de potasse et du sulfate de soude (²), ce qui prouve :

1° Que l'alun de fer et d'ammoniaque dissous à froid offre, dès les premiers moments de sa dissolution, sensiblement la même constitution qu'un simple mélange des dissolutions de sulfate ferrique et de sulfate d'ammoniaque.

2° Que la dissolution de l'alun de fer et de potasse peut subsister sans altération pendant trois mois, à la température ordinaire. Au bout de dix-huit mois, il y a cependant quelque indice d'une décomposition non réversible.

Citons encore la vérification suivante :

$$SO^4fe\ (1\ \text{éq.} = 2^{lit}) + SO^4K\ (1\ \text{éq.} = 2^{lit}).$$

(¹) La dissolution de l'alun ferrique s'opère assez lentement.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIX, p. 440.

Après cinq semaines de conservation, on ajoute

NaO (1 éq. = 1^{lit}) ; ce qui dégage..... + 10,35.

D'après les actions immédiates, le calcul indique :

$$10,0 + 0,5 = 10,5.$$

La même liqueur, conservée pendant dix-huit mois, a fourni un léger dépôt de sel basique ; traitée par la potasse, elle a fourni + 9,9 ; ce qui ferait 10,0 pour la soude ; diminution réelle, mais très-faible.

Le temps ne modifie donc pas, dans les conditions de mes premiers essais, c'est-à-dire au bout de quelques heures, l'équilibre entre les sulfates alcalins, le sulfate ferrique et l'eau ; mais, au bout de plusieurs mois, il se manifeste des indices d'une transformation non réversible, due sans doute à une modification moléculaire lente de l'oxyde ferrique.

Toutes ces indications, quelques minutieuses qu'elles paraissent, sont indispensables pour préciser la constitution réelle des sels métalliques dissous.

4. *Azotate ferrique.*

1° *Influence de la dilution.*

AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit}) + eau (10^{lit}) ; au 1er moment — 0,36.

C'est une valeur très-faible et à peine supérieure aux erreurs d'expérience. Elle a été trouvée la même, pour un sel dissous récemment et pour un sel disssous depuis six semaines.

Cependant l'action décomposante de l'eau peut être manifestée sous les influences de la dilution et de la chaleur simultanées ; ou bien encore par la dialyse, qui met en évidence l'oxyde de fer libre et pseudo-soluble contenu dans les liqueurs. On en citera tout à l'heure d'autres preuves, fondées sur ce fait que la réaction décomposante de l'eau n'est pas instantanée.

Les mêmes remarques s'appliquent de tout point, d'après mes observations, aux solutions de *chlorure ferrique* exemptes d'acide en excès.

2° *Influence du temps.* — L'action de l'eau sur l'azotate ferrique n'est pas instantanée; cependant elle produit une décomposition lente, qui s'accroît avec le temps et qui peut être rendue manifeste, en mesurant la chaleur dégagée par la potasse : il suffit de décomposer le sel dissous par cet alcali, soit dans les premiers moments de la dissolution, soit au bout de quelques semaines de conservation.

En effet, j'ai trouvé :

	Cal
AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit}) + KO (1 éq. = 2^{lit}); sol. récente...	+ 7,87,
AzO^6fe (1 éq. = 2) + eau (1 éq. = 10)	− 0,36,
AzO^6fe (1 éq. = 12) + KO (1 éq. = 2) après 3 sem....	+ 8,58.

Ce dernier chiffre surpasse notablement (+ 0,35) la somme des réactions immédiates : 7,87 + 0,36 = 8,23; ce qui paraît indiquer un léger commencement de décomposition, effectuée lentement dans la liqueur diluée.

La dilution AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit}) + eau (10^{lit}), qui absorbe d'abord .... − 0,36,
absorberait donc en tout, au bout de 3 semaines. − 0,71.
La solution AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit}), conservée pendant dix-huit mois, n'a fourni aucun dépôt; elle dégage alors par la potasse.............. + 7,79,
chiffre qui établit la stabilité du sel dissous.

On conclut des nombres ci-dessus :

AzO^6H dilué
+ $\frac{1}{3}Fe^2O^3$ (hydrate) dégage (en présence de 2^{lit} d'eau) + 5,9.

L'acide sulfurique dégage + 5,7; c'est-à-dire à peu près le même chiffre, lequel s'applique également, comme je l'ai reconnu, à l'acide chlorhydrique.

Les trois acides dégagent donc à peu près la même quantité de chaleur, en s'unissant à l'oxyde ferrique : identité remarquable. En effet, l'union de l'acide sulfurique étendu

avec la potasse ou la soude, ou l'ammoniaque, dégage environ $2^{Cal},0$ de plus que celle des acides chlorhydrique et azotique avec la même base.

La différence entre la chaleur de neutralisation d'un alcali et celle de l'oxyde ferrique par un même acide n'est donc pas constante; elle varie en passant de l'acide sulfurique aux acides azotique ou chlorhydrique. Je tirerai parti de cet écart, conformément aux théorèmes de la p. 148, dans l'étude des doubles décompositions salines.

3° *Influence de la chaleur.* — Il est facile de reconnaître que l'eau décompose l'azotate ferrique à la température de 100 degrés. En effet, la solution laisse distiller de l'acide azotique et il se dépose un sel basique, ou de l'oxyde de fer. Je me suis demandé si la séparation qui tend ainsi à s'effectuer entre l'acide et la base, à 100 degrés et au sein de la liqueur même, dans une expérience de courte durée, était telle, qu'elle subsistât quelque temps après le refroidissement. L'action thermique de la potasse permet de résoudre la question.

$AzO^6 fe$ (1 éq. $= 2^{lit}$) + KO (1 éq. $= 2^{lit}$)......... + 7,80.

Même solution portée à 100 degrés pendant quelques minutes, puis refroidie :

+ KO (1 éq. $= 2^{lit}$)..... + 8,06.

Cette différence est minime; et elle s'explique par un commencement de précipitation spontanée de l'oxyde ferrique, facile d'ailleurs à observer dans la liqueur portée à 100 degrés.

Le précipité ainsi formé ne se redissout plus dans la liqueur après refroidissement, même au bout de dix-huit mois de conservation (*voir* p. 166) : ce qui prouve que l'oxyde ferrique a éprouvé en se précipitant une modification moléculaire permanente et non réversible. Il ne s'agit donc ici ni de dissociation, ni d'équilibre, bien que l'existence temporaire d'un certain équilibre, entre l'eau,

l'azotate, l'*hydrate* ferrique non modifié et l'acide azotique *hydraté* ait sans doute précédé la modification permanente de l'oxyde ferrique.

4° *Influence d'un excès d'acide.*

$AzO^6 fe$ (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 2^{lit}) dégage + 0,45.

Ce dégagement ne s'explique point par l'action séparée de l'eau sur les deux corps, laquelle ne produit que des effets thermiques nuls ou négligeables, comme je m'en suis assuré.

Il y a donc action propre de l'acide azotique sur l'azotate ferrique dissous, c'est-à-dire accroissement de combinaison, et cela malgré l'influence inverse de la dilution. Cet accroissement répond à un treizième environ de la quantité exprimée par la chaleur de neutralisation (+ 5,9).

Le nombre précédent, qui est à peu près le même pour l'acide sulfurique, donne quelque idée du degré de décomposition de l'azotate ferrique dissous, c'est-à-dire de l'équilibre qui existe entre l'eau et l'azotate ferrique d'une part, l'acide azotique et l'oxyde ferrique *hydraté*, d'autre part, dans les dissolutions. Cet équilibre, dans lequel interviennent d'une manière nécessaire les éléments de l'eau, ne doit pas être confondu avec la dissociation.

5° *Influence d'un excès de base.* — Pour déterminer cette influence, j'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on précipite l'azotate ferrique à l'aide de la potasse, ajoutée par fractions successives d'équivalent :

$AzO^6 fe$ (1 éq. = 2^{lit}) + $\frac{1}{2}$KO (1 éq. = 2^{lit})	+ 4,13
+ $\frac{1}{2}$KO	+ 3,74
Total......	+ 7,87.

Les deux actions successives dégagent des quantités de chaleur peu différentes. Cependant la première surpasse de + 0,2 la moyenne, excès qui répond à la formation d'un sel basique.

Cette dernière formation dégage donc fort peu de chaleur, précisément comme pour les sulfates ferriques.

Réciproquement, la séparation de l'azotate ferrique dissous, en acide libre et sel basique ou base libre, sous l'influence du dissolvant, doit avoir pour effet une absorption de chaleur très-voisine de la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide sur la base libre elle-même.

$2\,AzO^6fe$, en produisant $AzO^6H + AzO^6fe + feO$, par exemple, en présence de l'eau, absorberait $+6{,}3 - 5{,}9 \times 2 = -5{,}5$; soit $-5{,}5$ au lieu de $-5{,}9$.

6° *Influence d'un sel alcalin du même acide.*

AzO^6fc (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6Na (1 éq. = 2^{lit})... $-0{,}03$.

Cette réaction ne produit que des effets négligeables.

Il était facile de le prévoir. En effet, l'acide azotique libre, acide monobasique, ne fait éprouver aucun changement chimique à l'azotate de soude dissous ([1]), par opposition à l'acide sulfurique, qui change les sulfates alcalins dissous en bisulfates. De là le contraste observé entre la réaction thermique d'une solution d'azotate de soude sur l'azotate ferrique, et la réaction semblable d'une solution de sulfate de soude sur le sulfate ferrique. Les deux solutions ferriques contiennent de l'acide libre; mais l'acide azotique n'agit pas sur l'azotate de soude, tandis que l'acide sulfurique attaque le sulfate avec absorption de chaleur (p. 160).

7° *Influence réciproque de deux sels ferriques.* — Cette réaction est des plus singulières. Au lieu de donner lieu à des effets insignifiants, comme le fait le mélange de deux sels alcalins de même base dont l'acide diffère ([2]), le mélange de deux sels ferriques, au contraire, absorbe une

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 449.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 462.

proportion notable de chaleur

	Cal
SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit})....	— 0,32,
SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + 5 AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit})....	— 0,32,
5 SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit})....	— 0,50.

Le mélange de deux sels ferriques dissous donne donc lieu à un accroissement de décomposition, faible d'ailleurs.

Cet accroissement s'explique par l'action propre de l'eau, qui dissout chacun des sels ferriques, sur l'autre sel; pourvu que l'on admette qu'une telle action, dans ces circonstances, atteint immédiatement un terme de stabilité relative, qui exigerait plusieurs semaines pour être réalisé avec la dissolution des sels isolés. Par exemple :

	Cal
AzO^6fe (1 éq. = 2^{lit}) + eau (8^{lit}) absorbe immédiatement	— 0,36,
» et de plus, au bout de trois semaines	— 0,35,
En tout.............	— 0,71,
5 SO^4fe (1 éq. = 2^{lit}) + eau (2^{lit}) dégage environ.....	+ 0,10,
La somme...........	— 0,61
ne diffère guère du chiffre trouvé plus haut........	— 0,50.

La différence, qui ne surpasse pas les erreurs d'expérience, est d'ailleurs dans un sens facile à prévoir, chacune des liqueurs renfermant une certaine proportion d'acide libre, qui tend à restreindre la décomposition de l'autre sel.

L'explication précédente suppose que l'action décomposante de l'eau se produit immédiatement, en totalité ou à peu près, sur le mélange des deux sels, tandis qu'elle aurait lieu très-lentement sur les sels isolés. J'ai cru nécessaire de vérifier cette supposition, en abandonnant les liqueurs mélangées à elles-mêmes pendant un mois, puis en déterminant la chaleur qu'elles dégagent alors par l'action de la potasse,

2KO (1 éq. = 2^{lit})
+ SO^4fe (1 éq. = 1^{lit}) + AzO^6fe (1 éq. = 1^{lit}) immédiat,
Action calculée.... + 10,01 + 7,87 + 0,32 = + 18,20.
Même réaction observée sur le mélange abandonné
à lui-même pendant un mois............... + 18,11.

Ces chiffres, dont la concordance surpasse ce que j'aurais osé espérer, démontrent que l'action de l'eau est immédiate sur les sels mélangés. C'est là encore, je pense, une conséquence de la réaction exercée par l'acide libre contenu dans chacune des solutions séparées sur le sel renfermé dans l'autre solution : l'acide sulfurique libre contenu dans la solution du sulfate ferrique, par exemple, agit aussitôt sur l'azotate ferrique basique de l'autre solution, et réciproquement ; les acides libres tendent à se saturer ainsi aux dépens des sels basiques antagonistes, et ils déterminent un nouvel équilibre, dans un temps beaucoup plus court que le temps nécessaire pour la décomposition propre des sels isolés.

Au bout de dix-huit mois les liqueurs précédentes étaient restées limpides.

5. *Acétate ferrique.*

1° *Influence de la dilution simple.*

	Cal
$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + eau (2^{lit})...	− 0,10
$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + eau (10^{lit})...	− 0,56.

Ces résultats s'appliquent à des solutions d'acétate ferrique qui viennent d'être obtenues par double décomposition, au moyen du sulfate ferrique et de l'acétate de plomb, mêlés en proportions équivalentes.

2° *Influence du temps.* — L'influence décomposante de l'eau, quoique déjà sensible dans les essais précédents, le devient bien davantage sous l'influence du temps, précisément comme il arrive dans la réaction de l'eau sur les éthers.

Cherchons d'abord si cette influence s'exerce sur la solution d'acétate ferrique, telle qu'on l'obtient par double décomposition.

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + KO (1 éq. = 2^{lit}) dégage :

Sel récemment préparé (après quelques heures). .... + 8,87,

Ce qui fait, pour $C^4H^4O^4$ étendu + $\frac{1}{3}Fe^2O^3$ hydraté, + 4,5 ,

valeur inférieure de $+1,2$ à la chaleur de combinaison de l'acide sulfurique avec le même oxyde; elle est inférieure de $+1,4$ à la chaleur de combinaison des acides azotique et chlorhydrique.

Cet écart existe-t-il avec la même valeur numérique, dès le premier moment de la préparation de l'acétate ferrique? Pour m'en assurer, j'ai déterminé la chaleur dégagée lorsqu'on précipite l'acétate de plomb, d'une part par le sulfate sodique, d'autre part par le sulfate ferrique, en présence de la même quantité d'eau.

	Cal
$C^4H^3PbO^4$ (1 éq. $= 2^{lit}$) $+ SO^4Na$ (1 éq. $= 2^{lit}$)...	$+1,57$
$C^4H^3PbO^4$ (1 éq. $= 2^{lit}$) $+ SO^4 fe$ (1 éq. $= 2^{lit}$)...	$+2,77$.

La différence de ces deux nombres $2,77 - 1,57 = 1,20$ représente l'écart entre la différence des chaleurs de combinaison des deux acides avec les deux bases (soude et oxyde ferrique) prises successivement. Or cet écart peut être calculé par des expériences directes, faites pour mesurer chacune de ces chaleurs de neutralisation. J'ai trouvé :

$$(15,87 - 13,30) - (5,70 - 4,50) = 1,37.$$

Les valeurs 1,20 et 1,37 sont aussi voisines qu'on peut l'attendre dans des calculs de ce genre, où interviennent six valeurs numériques distinctes.

L'acétate ferrique n'éprouve donc aucun changement sensible, depuis l'instant même de sa formation par double décomposition jusqu'à l'instant où l'on en précipite l'oxyde de fer par la potasse.

Au bout de trois semaines de conservation, l'altération n'est pas encore sensible; car

Solution conservée 3 sem. (1 éq. $= 2^{lit}$) $+ KO$ (1 éq. $= 2^{lit}$) $+ 8,76$

chiffre qui se confond avec $+8,87$ trouvé immédiatement.

Cependant on ne saurait douter que l'état de décomposition de l'acétate ferrique dissous ne soit plus avancé, dès les premiers moments de sa préparation, que celui du sul-

fate ou de l'azotate. L'odeur seule indique déjà la présence d'une certaine dose d'acide acétique libre, et l'oxyde de fer corrélatif peut être isolé par dialyse. Cette induction est confirmée par l'écart entre les chaleurs de combinaison des deux acides acétique et azotique avec le peroxyde de fer, soit

$$5,9 - 4,5 = 1,4,$$

écart triple environ de celui que présentent les combinaisons des deux mêmes acides avec la soude

$$13,72 - 13,30 = 0,42;$$

ce dernier chiffre se retrouve d'ailleurs, à peu près avec la même valeur, pour les autres alcalis et terres alcalines. Pour les protoxydes métalliques, l'écart s'élève à 0,9 ou 1,0 environ, valeur intermédiaire, comme on aurait pu le supposer *a priori*.

Ajoutons enfin que la stabilité d'une solution d'acétate ferrique n'est pas définitive, l'oxyde de fer libre qu'elle renferme ne tardant pas à prendre un état moléculaire nouveau, qui lui enlève la faculté de se combiner avec les acides. De là résulte une décomposition progressive, et qui finit par devenir presque totale.

En effet, une liqueur renfermant un demi-équivalent d'acétate ferrique par litre, au bout de deux mois de conservation, avait déposé un précipité jaune abondant, et elle dégageait par la potasse + 10,39, au lieu de + 8,76; ce qui indique que la moitié au moins de l'oxyde ferrique s'était séparé de l'acide acétique.

La liqueur même des expériences primitives (1 éq. $= 2^{\text{lit}}$), citées à la page 171, a été conservée dix-huit mois : au bout de ce temps, il s'était aussi formé un précipité jaune. La liqueur filtrée demeure opalescente, ce qui indique la présence de l'oxyde ferrique en pseudo-solution.

Traitée par la potasse, cette liqueur dégage.. + 12,81.
Un autre échantillon, après dix-sept mois... + 12,80.

Ces chiffres accusent une décomposition lente et presque complète; car l'acide acétique libre et la potasse dégagent + 13,30.

Il résulte de là que l'acétate ferrique manifeste d'une façon très-nette deux ordres de phénomènes :

1° Sa dissolution récente constitue un système en équilibre, renfermant de l'acétate ferrique et de l'eau, opposés à l'acide acétique hydraté et à l'oxyde ferrique hydraté.

2° Sous l'influence du temps, et sans qu'on ajoute de l'eau, l'oxyde ferrique éprouve une modification moléculaire non réversible, tout en demeurant en suspension ou pseudo-solution dans la liqueur. Il y coexiste avec l'acide acétique, auquel il a perdu la propriété de se recombiner : de telle sorte que la séparation des deux composants du sel dissous se poursuit et tend à devenir totale au sein de la liqueur.

Examinons maintenant les effets simultanés du temps et de la dilution. Dans les premiers moments, le changement est peu sensible, bien qu'il semble réel pour les dilutions notables. Soit d'abord une dilution faible

$C^4H^3feO^4$(1 éq. = 2^{lit}) + eau(2^{lit}); on ajoute alors + KO(2^{lit}) ce qui dégage + 8,70,

nombre qui ne diffère guère des chiffres obtenus avec une solution récente et non diluée.

Mais la liqueur, étant conservée, se transforme comme les précédentes, et plus rapidement. Au bout de trois semaines, elle avait déposé de l'oxyde de fer gélatineux, en proportion notable. Elle dégageait alors avec la potasse + 10,42,
ce qui indique une absorption lente de — 1,72;
c'est-à-dire une décomposition de près de moitié de l'acétate ferrique en acide et oxyde (modifié), sous les influences réunies de l'eau et du temps.

Une autre liqueur de même dilution, après dix-huit mois, était devenue brune, opalescente, sans qu'il y eût for-

mation d'un dépôt. Elle dégageait alors par la potasse + 12,90; ce qui indique une séparation presque complète entre l'acide acétique et l'oxyde ferrique modifié.

Soit maintenant une dilution notablement plus forte dès l'origine,

$C^4H^3\mathit{fe}O^4$ (1 éq. = 2^{lit}) a été étendu avec 10 litres d'eau, ce qui a absorbé aussitôt................ — 0,56.

La liqueur diluée a été traitée presque immédiatement par la potasse,

$$+ KO (1 \text{ éq.} = 2^{lit}) \text{ dégage } + 9,76$$
$$\text{au lieu de } 8,87 + 0,56 = 9,43$$

Il y aurait donc eu une quantité de chaleur — 0,33 absorbée lentement pendant les manipulations. Ce qui tend à confirmer la réalité de cette première absorption de chaleur, c'est l'expérience suivante, faite dans un autre but, mais que je cite ici à l'appui de la précédente :

La même liqueur récemment diluée : $C^4H^3\mathit{fe}O^4$ (1 éq. = 12^{lit}), traitée par SO^4H (1 éq. = 2^{lit}), a dégagé + 2,41.

Or, avant la dilution,

$C^4H^3\mathit{fe}O^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) dégageait + 1,36.
Mais 1,36 + 0,56 (chaleur simple de dilution)....... = 1,92;
chiffre inférieur de 0,49 à..................... + 2,41.

L'écart observé est d'autant plus concluant qu'il ne se forme ici aucun précipité à la différence d'état duquel on pourrait attribuer la variation thermique.

L'action de KO indiquerait donc une absorption..	— 0,33
Celle de SO^4H.........................	— 0,49
La moyenne, soit environ.........	— 0,41

représente la chaleur absorbée pendant les manipulations, la dilution étant portée de 2 litres à 12 litres.

Mais la décomposition devient bien plus manifeste au bout de trois semaines. J'ai obtenu en effet, en poursuivant

l'expérience précédente, et la solution étant demeurée limpide,

$$C^4H^3feO^4(1\ \text{éq.} = 12^{\text{lit}}) + KO(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})$$

dégage + 11,32 au premier moment.

Puis l'oxyde de fer précipité se transforme peu à peu, avec de nouveaux dégagements de chaleur, qui donnent un total de + 12,82 au bout de quelques minutes; l'action, se prolongeant, finit par devenir trop lente pour se prêter à la suite des mesures calorimétriques.

Au bout de dix-huit mois, les résultats étaient analogues; mais l'oxyde de fer demeurait suspendu dans la liqueur opalescente, sans qu'il y eût de précipité proprement dit.

Ces nombres prouvent d'abord que la dilution et le temps ont séparé en grande partie l'oxyde de fer de l'acide acétique, même dans une liqueur demeurée limpide.

En effet, l'action de la potasse sur 1 équivalent d'acide acétique libre dégage + 13,3. En agissant sur 1 équivalent d'acétate ferrique dissous, récemment préparé et récemment dilué, elle dégage + 9,43 et + 9,76, suivant le temps écoulé depuis la dilution.

Mais, en agissant sur la même solution au bout de quelques mois, le dégagement de chaleur s'élève à + 12,80 et au delà, valeurs très-voisines de + 13,30.

L'oxyde de fer ainsi séparé est modifié et ne joue plus aucun rôle appréciable dans l'équilibre chimique des dissolutions, car il a perdu tout à fait la propriété de se combiner avec l'acide acétique; son état même varie. En effet, dans une liqueur ancienne, l'oxyde de fer libre se sépare parfois sous forme jaune et ocreuse (probablement sous l'influence de quelque trace de sels étrangers); mais il demeure en partie, et souvent en totalité, sous un état spécial de solution ou de pseudo-solution, qui a été remarqué par tous les auteurs qui se sont occupés des sels ferriques. Le temps l'en sépare quelquefois à la longue, mais pas toujours, même au bout de dix-huit mois. On peut le précipiter

aussitôt, en ajoutant à la liqueur soit de la potasse, soit un sel soluble, soit même de l'acide sulfurique libre.

Dans tous les cas, l'oxyde de fer ainsi précipité, ou plutôt *coagulé*, ne demeure pas dans son état premier; mais il éprouve une suite nouvelle de transformations, de déshydratations et de condensations, traduites par des dégagements de chaleur qui se prolongent indéfiniment. Ces changements sont surtout sensibles lorsque la précipitation est produite par l'acide sulfurique ou par un sulfate alcalin. Si l'on opère avec la potasse, ils offrent des variations singulières, l'oxyde de fer se transformant parfois en quelques minutes; parfois, au contraire, il demeure suspendu et ne change d'état qu'au bout de quelques heures, de façon à rendre presque impraticable l'observation thermique des dégagements de chaleur qui accompagnent ces changements graduels.

3° *Influence de la chaleur.* — La séparation entre l'acide acétique et l'oxyde de fer peut être accrue, et même rendue à peu près totale, sous l'influence de la chaleur. On sait, en effet, qu'en opérant avec ménagement, on peut chasser tout l'acide acétique par évaporation, et obtenir l'oxyde ferrique dans un état particulier, soluble ou pseudo-soluble.

Cette séparation, circonstance remarquable, est déjà accomplie au sein de la liqueur, même sans qu'il soit besoin de chasser l'acide par distillation; et elle persiste au moins pendant un certain temps après refroidissement, d'après les expériences de Péan de Saint-Gilles ([1]).

Les expériences thermiques confirment l'opinion précédente, et précisent le degré ainsi que la permanence de la décomposition. Soit en effet

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. $= 2^{lit}$) porté à 100 degrés pendant quelques minutes, puis ramené à la température ordinaire.

Cette liqueur + KO (1 éq. $= 2^{lit}$) dégage + 12,72.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 54.

Ce chiffre accuse une séparation à peu près complète entre l'acide acétique et l'oxyde de fer; car l'acide acétique pur et la potasse dégagent + 13,33, tandis que l'acétate ferrique récent dégage + 8,87.

La présence d'un peu de sel ferrique subsistant est d'ailleurs facile à constater dans les liqueurs chauffées puis refroidies, après en avoir précipité l'oxyde ferrique libre par le sulfate de potasse.

Sous l'influence du temps, l'acide acétique et l'oxyde ferrique tendent à se recombiner; mais cette réaction est très-lente. En effet, j'ai trouvé, au lieu de + 8,87,

Après trois heures..........	+ 12,72
Après quatre jours.........	+ 12,56
Après dix-huit jours........	+ 12,13

J'ajouterai que l'état primitif, une fois changé, ne se reproduit plus exactement. En effet, sous l'influence du temps, la solution froide d'acétate ferrique éprouve la décomposition lente, due à une modification moléculaire de l'oxyde et décrite précédemment. Ainsi la liqueur ci-dessus, au bout de dix-sept mois de conservation, dégageait par la potasse : + 12,80 ; précisément comme la liqueur simplement conservée sans avoir subi aucun échauffement.

L'acétate de fer chauffé à 100 degrés est précipité, après refroidissement, par le sulfate de potasse, par l'acide sulfurique, etc., qui en séparent l'oxyde de fer, selon les observations de Péan de Saint-Gilles que j'ai citées tout à l'heure.

J'ai cru utile de mesurer la chaleur mise en jeu dans ces dernières réactions opérées à froid :

$$C^4H^3\mathit{fe}O^4(\text{chauffé}) + SO^4K(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) \text{ dégage } -0,16.$$

Cette quantité répond à peu près à la réaction de $C^4H^4O^4$ sur SO^4K. D'où il suit que *la coagulation de l'oxyde de fer pseudo-soluble* qui se produit au même moment *répond à un phénomène thermique très-faible, sinon nul :* résul-

tat fort important pour la théorie de la solidification des corps non cristallisés.

Soit encore la coagulation de l'acétate ferrique chauffé, par l'acide sulfurique. Les effets sont ici plus compliqués :

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) chauffé + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) dégage + 0,46

au moment du mélange; cette première action est suivie d'une réaction plus lente, qui dégage une nouvelle quantité de chaleur, plus grande encore que la première, comme je m'en suis assuré, bien que la lenteur du phénomène ne m'ait pas permis de la mesurer avec exactitude.

Le premier dégagement de chaleur peut être attribué, au moins en partie, à la coagulation du précipité; mais le dégagement consécutif semble traduire une *condensation moléculaire,* qui se poursuit lentement; en effet, l'oxyde lavé ne retient pas la plus légère trace d'acide sulfurique. Cet oxyde lavé est devenu insoluble dans l'eau. Les acides étendus ne le dissolvent pas immédiatement à froid, si ce n'est l'acide chlorhydrique.

L'oxyde ferrique ainsi précipité ne se redissout pas d'une manière appréciable dans l'acide sulfurique, même lorsqu'on conserve pendant dix-sept mois la liqueur et le précipité en contact l'un avec l'autre.

L'acide sulfurique provoque également la coagulation de l'oxyde de fer pseudo-soluble, séparé de l'acétate ferrique sous l'influence du temps et de la dilution; au contraire, l'acide sulfurique s'unit à l'oxyde ferrique dans la solution récente, même diluée, sans en rien séparer.

Voici les phénomènes thermiques développés dans ces diverses circonstances, comme termes de comparaison :

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 12^{lit}) récent + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) dégage + 2,41;

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 12^{lit}) après trois semaines de conservation + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) a dégagé :

	Cal
Au premier moment........	+ 1,34
Après quelques minutes.....	+ 3,68 et davantage,

le dégagement de chaleur se poursuivant d'une manière progressive et indéfinie.

Le premier de ces chiffres indique une séparation presque complète entre l'acide acétique et l'oxyde de fer, conformément à ce qui a été dit tout à l'heure. Cet oxyde se trouve en pseudo-solution, et l'acide sulfurique le précipite, sans que l'oxyde retienne trace de l'acide précipitant, ainsi que je l'ai vérifié.

Dans ce cas, comme dans le précédent, l'oxyde de fer, maintenu en contact avec la liqueur acide pendant dix-huit mois, ne s'est pas redissous d'une manière notable : il a donc pris un état moléculaire nouveau, non réversible, et très-distinct de celui qui existe dans les sels ferriques.

Voici d'autres faits sur lesquels je veux appeler l'attention : l'oxyde de fer précipité par l'acide sulfurique dans une solution d'acétate ferrique, qui a été décomposée sous l'influence du temps et de la dilution, n'est pas identique avec l'oxyde séparé de l'acide acétique par la chaleur dans la même solution d'acétate ferrique, ce dernier oxyde étant plus rouge, plus contracté, moins gélatineux. Je rappellerai d'ailleurs que l'oxyde précipité au sein de l'acétate décomposé par dilution, qu'il soit séparé par l'acide sulfurique ou par la potasse, ne demeure pas dans son état premier ; mais il éprouve dans les deux cas une suite de transformations, traduites par des dégagements de chaleur qui se prolongent indéfiniment.

Toutes ces circonstances nous expliquent pourquoi l'acétate ferrique n'est pas réversible et ne donne pas lieu à des phénomènes nets d'équilibre proprement dits.

Toutes ces circonstances nous expliquent pourquoi l'action décomposante de la chaleur ou du temps sur l'acétate ferrique n'est pas réversible et ne donne pas lieu à des phénomènes nets d'équilibre proprement dits.

4° *Influence d'un excès d'acide acétique.*

$$C^4H^3feO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + C^4H^4O^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + 0{,}04.$$

L'acide acétique ne semble pas modifier notablement l'état de combinaison de l'acétate ferrique dissous, contrai-

rement à ce qui arrive pour le sulfate et l'azotate; soit parce que l'effet thermique est compensé par la dilution, soit encore parce que la transformation de l'acétate ferrique exige un temps beaucoup plus long que celle des deux autres sels.

5° *Influence d'un excès de base.* — J'ai examiné cette influence par le procédé de la saturation fractionnée, au moyen de la soude :

$C^4H^3feO^4$ (1 équiv. $= 2^{lit}$) récemment préparé

$+ \frac{1}{3}NaO$ (1 équiv. $= 2^{lit}$)	$+2,86$
$+ 2^c \frac{1}{3}NaO$	$+3,08$
$+ 3^c \frac{1}{3}NaO$	$+2,98$
Total............	$+8,82$

La somme $+8,82$ concorde suffisamment avec $+8,87$ trouvé plus haut (p. 171).

La saturation du premier tiers dégage un peu moins de chaleur que celle des deux autres; ce qui tient sans doute à quelque redissolution partielle du précipité. En tous cas, la formation d'un acétate basique, au moyen de l'acétate normal et de l'oxyde ferrique en excès, dégagerait fort peu de chaleur, d'après les chiffres ci-dessus.

Réciproquement, la séparation de l'acétate ferrique dissous en acide libre et oxyde ferrique libre, ou acétate basique dans les liqueurs, produira une absorption de chaleur voisine de la chaleur dégagée dans l'union de l'acide sur la base elle-même, et même un peu plus forte. En effet, d'après les nombres précédents :

$3C^4H^3feO^4$ dissous en produisant $2C^4H^3feO^4 + feO + C^4H^4O^4$, par exemple, absorberait $-4,7$;
au lieu de $-4,6$ qui répond à la séparation du sel neutre en ses composants : $C^4H^4O^4 + feO$.

De même, $3C^4H^3feO^4$ dissous en produisant $C^4H^3feO^4$, $2feO + 2C^4H^4O^4$, absorberait $-8,8$;
au lieu de $-9,2$ qui répond à la décomposition de 2 équivalents de sel neutre en leurs composants $2C^4H^4O^4 + 2feO$.

Cette conclusion est toute semblable à celle qui a été présentée plus haut pour le sulfate et l'azotate ferriques.

6° *Influence d'un sel alcalin du même acide.*

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + $C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 2^{lit}).. — 0,50.

Ce chiffre est notable et il ne s'explique pas par l'action immédiate de l'eau, qui a dissous chacun des deux sels, sur le sel antagoniste. En effet,

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + eau (2^{lit}) immédiatement. — 0,10
$C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + eau (2^{lit})............. + 0,02

Mais j'ai montré (p. 174) que l'influence de l'eau s'exerce peu à peu, de telle façon qu'au bout de quelques semaines une grande partie de l'acétate ferrique dilué est résolue en acide et oxyde modifié, avec absorption de — 1,72. C'est le même phénomène qui se développe plus rapidement ici, sous l'influence de l'acétate alcalin; ce dernier sel détermine d'ailleurs, au bout de quelque temps, comme le ferait un sel quelconque, la séparation de l'oxyde de fer modifié, sous forme rougeâtre et contractée : preuve irrécusable de la décomposition accomplie.

Cependant cette décomposition, quoique plus rapide que pour l'acétate ferrique pur, n'est pas accomplie dès les premiers moments: elle se poursuit sous l'influence du temps. En effet, la liqueur récemment préparée

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + $C^4H^3NaO^4$ (2^{lit}) mêlé + KO (1 éq. = 2^{lit}) dégage + 9,37

$C^4H^3feO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + $C^4H^3NaO^4$ (2^{lit}) après un mois, mêlé + KO (1 éq. = 2^{lit}) dégage + 9,91

L'écart + 0,54 représente une séparation plus avancée entre l'oxyde et l'acide.

La somme des deux chiffres + 0,54 + 0,50 = + 1,04 exprime la décomposition effectuée sous l'influence de l'acétate de soude. Ce chiffre étant moindre que + 1,72 obtenu sous l'influence de l'eau seule dans les mêmes conditions,

on voit qu'en définitive la présence de l'acétate de soude a agi à la fois dans cette circonstance pour diminuer la quantité d'acétate ferrique décomposée et pour en accélérer la décomposition. Il modifie la vitesse de la réaction et les limites qui la caractérisent, toutes choses égales d'ailleurs.

Cependant cette conclusion est relative, l'acétate ferrique dissous finissant par se décomposer presque complétement en présence de l'eau pure. Or, au bout de dix-huit mois, la décomposition des deux acétates mélangés est arrivée au même terme que s'il n'y avait pas d'acétate alcalin. En effet, la solution traitée par la potasse a dégagé $+ 12^{Cal},90$, ce qui indique une séparation presque accomplie et non réversible entre l'acide acétique et l'oxyde modifié.

J'exposerai dans la dernière Partie de ce Mémoire les réactions des acétates de manganèse et de zinc sur les sels ferriques, lesquelles mettent en évidence, par des preuves non moins catégoriques, une progression spontanée des décompositions, toute semblable à celles qui peuvent être observées sur l'acétate ferrique.

7° *Influence réciproque de l'acétate ferrique et d'un autre sel ferrique.* — Le mélange des deux sels ferriques dissous donne lieu à une absorption de chaleur, et cette absorption surpasse de beaucoup les effets thermiques immédiats, qui résulteraient de l'action de la même quantité d'eau sur les deux sels pris isolément : ces derniers effets d'ailleurs ne dépassent guère la limite d'erreur des expériences [1].

SO^4fe	$+ C^4H^3feO^4$:		$-0,91$	AzO^6fe	$+ C^4H^3feO^4$:		$-1,08$
1 »	$+5$	»	$-0,77$	1 »	$+5$	»	$-1,36$
5 »	$+1$	»	$-1,75$	5 »	$+1$	»	$-2,00$

Le mélange de deux sels ferriques dissous donne donc

(1) Tous les sels sont dissous séparément, de façon que 1 équivalent occupe 2 litres.

lieu à un accroissement de décomposition, lequel est le plus grand possible, quand le sel le moins stable, l'acétate, par exemple, est en présence du plus grand volume de la solution inverse.

Ce résultat singulier s'explique, je crois, par l'action propre de l'eau, qui dissout chacun des sels ferriques, sur l'autre sel et spécialement sur l'acétate. En effet, l'acétate ferrique (1 éq. = 2^{lit}), étendu avec son volume d'eau, absorbe immédiatement — 0,10; en quelques semaines, il absorbe — 1^{c},55 en éprouvant une décomposition progressive. Or ce dernier chiffre surpasse comme valeur absolue — 0,91 et — 1,08.

Le même sel, étendu avec 5 volumes d'eau, absorbe en quelques minutes — 1,00, et en trois semaines — 3,95; or ce dernier chiffre surpasse — 1,75 et — 2,00.

On peut expliquer cet écart en remarquant que le mélange de deux sels ferriques doit diminuer un peu l'action décomposante de l'eau sur chacun d'eux, parce que chacune des liqueurs renferme en réalité une certaine proportion d'acide libre, qui tend à restreindre la décomposition de l'autre sel : les chiffres ci-dessus sont conformes à cette déduction.

Cependant l'explication précédente suppose que la première action décomposante de l'eau se produit immédiatement, en totalité ou à peu près, sur le mélange des deux sels; tandis qu'elle a lieu très-lentement sur les sels isolés, surtout sur l'acétate, d'après mes expériences. J'ai cru nécessaire de vérifier cette supposition, en abandonnant les dissolutions mélangées à elles-mêmes pendant un mois, puis en déterminant la chaleur qu'elles dégagent alors par l'action de la potasse.

$(2KO+)SO^4fe + C^4H^3feO^4$	immédiatement (calculé)	10,01 + 8,87 + 0,91	= 19,79
» $SO^4fe + C^4H^3feO^4$	après un mois (trouvé)	»	= 19,73
$(2KO+)AzO^6fe + C^4H^3feO^4$	immédiatement (calculé)	7,87 + 8,87 + 1,08	= 17,82
» $AzO^2fe + C^4H^3feO^4$	après un mois (trouvé)	»	= 17,84

Ces chiffres, dont la concordance surpasse ce que j'avais espéré, prouvent que la première action de l'eau est immédiate sur les sels mélangés : résultat remarquable, et qui me paraît dû, d'une part, au caractère presque immédiat de l'action de l'eau sur le sulfate et sur l'azotate ferriques, opposé à l'action bien plus lente de l'eau sur l'acétate ; et, d'autre part, à l'action propre exercée par l'acide libre contenu dans chacune des solutions séparées sur le sel renfermé dans l'autre dissolution. L'acide sulfurique libre contenu dans la solution du sulfate de fer, par exemple, agit aussitôt sur l'acétate de fer et se sature à ses dépens dans un temps beaucoup plus court que le temps nécessaire pour la décomposition propre de l'acétate isolé.

Au bout de dix-huit mois, les deux liqueurs contiennent des précipités, et l'action thermique de la potasse accuse une décomposition presque complète de l'acétate ferrique, précisément comme s'il avait été dissous séparément.

Quelque longues et minutieuses que soient ces expériences, j'ai cru devoir les poursuivre jusqu'au bout, comme très-propres à mettre en lumière la constitution véritable des sels métalliques dissous, l'oxyde de fer présentant le type exagéré, en quelque sorte, des phénomènes qui s'observent avec les autres oxydes sur une moindre échelle.

En résumé, l'oxyde de fer et les acides ne sont unis que d'une manière incomplète dans les dissolutions des sels ferriques : l'eau intervient dans les équilibres qui caractérisent cet ordre de combinaisons, équilibres qui ne doivent pas être confondus avec la dissociation, attendu que les corps produits par l'action de l'eau (acide *hydraté* et *oxyde hydraté*) ne préexistent pas dans le sel décomposé. Le rôle chimique de l'eau est surtout manifeste lorsqu'elle décompose les sels formés par les acides faibles, tels que l'acétate

ferrique; il s'exerce en raison des proportions relatives; il est accru par l'élévation de la température.

Ce n'est pas tout : la réaction de l'eau sur les sels ferriques n'est pas instantanée, mais progressive, précisément comme la décomposition des éthers par l'eau.

Enfin les effets ne sont pas toujours réversibles, par le seul fait d'un changement réciproque dans les conditions de température ou de proportions relatives; attendu que l'oxyde de fer, une fois séparé des acides, prend certains états moléculaires nouveaux, comparables à une condensation polymérique, et qui le rendent incapable de régénérer les combinaisons primitives.

III. — Sels de peroxyde de fer. — Action des acides et doubles décompositions salines.

1. *Action des acides sur les sels ferriques.* — J'ai procédé par la méthode des actions réciproques, laquelle fournit un couple de données, desquelles on déduit la différence des chaleurs de combinaison des deux acides avec l'oxyde ferrique. De là un contrôle important, les chaleurs de combinaison, déterminées directement en précipitant les sels isolés par la potasse, devant fournir la même différence.

En outre, cette différence peut se retrouver tout entière dans la réaction de l'un des acides sur le sel de l'autre acide, ou se répartir entre les deux actions inverses. Dans le premier cas, l'un des acides déplace l'autre entièrement, ou à peu près; dans le second cas, il y a partage.

Voici les nombres trouvés; ils se rapportent à des liqueurs dans lesquelles chaque sel et chaque acide était dissous préalablement, suivant la proportion de 2 litres de liqueur pour 1 équivalent de sel :

$$1^{\circ} \begin{cases} SO^4fe + AzO^6H \ldots\ldots\ldots & +0,29 = K_1 \\ AzO^6fe + SO^4H \ldots\ldots\ldots & +0,08 = K \end{cases}$$

$K_1 - K = + 0,21$; et $N_1 - N = + 0,26$ d'après les expériences faites au moyen de la potasse (p. 156 et 166).

Ces nombres montrent que l'acide azotique déplace l'acide sulfurique vis-à-vis de l'oxyde ferrique.

$$2^o \left\{ \begin{array}{ll} SO^4 fe + HCl \ldots\ldots\ldots\ldots & + 0,26 = K_1 \\ fe Cl + SO^4 H \ldots\ldots\ldots\ldots & + 0,26 = K \end{array} \right.$$

$$K_1 - K = 0 = N_1 - N.$$

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique se partagent l'oxyde ferrique.

$$3^o \left\{ \begin{array}{ll} C^4 H^3 fe O^4 + SO^4 H \ldots\ldots\ldots & + 1,29 = K_1 \\ SO^4 fe \quad + C^4 H^4 O^4 \ldots\ldots & + 0,00 = K \end{array} \right.$$

$K_1 - K = + 1,29$; or $N_1 - N = + 1,24$ (p. 156 et 171).

Ainsi l'acide sulfurique déplace complétement l'acide acétique vis-à-vis de l'oxyde ferrique, comme il le fait d'ailleurs vis-à-vis des bases alcalines.

Ces expériences ont été faites avec un acétate ferrique récemment préparé et qui n'avait pas été chauffé. Plus tard, en effet, les liqueurs renferment de l'oxyde de fer modifié, qui se coagule sous l'influence d'un sel quelconque, aussi bien que de l'acide sulfurique; la précipitation de cet oxyde compliquerait les phénomènes.

$$4^o \left\{ \begin{array}{ll} C^4 H^3 fe O^4 + Az O^6 H \ldots\ldots\ldots & + 1,41 = K_1 \\ Az O^6 fe + C^4 H^4 O^4 \ldots\ldots\ldots\ldots & - 0,11 = K \end{array} \right.$$

$K_1 - K = + 1,52$; or $N_1 - N = + 1,50$ (p. 166 et 171).

2. *Doubles décompositions salines.*

$$1^o \left\{ \begin{array}{ll} SO^4 fe + Az O^6 Na \ldots & + 0,13 \\ Az O^6 fe + SO^4 Na \ldots & - 1,94 \end{array} \right\} K_1 - K = - 2,07.$$

Calculé : $(N_1 - N) - (N'_1 - N') \ldots\ldots$ $- 2,41$ [1]

Ces chiffres indiquent une double décomposition presque

[1] Ce faible écart entre le calcul et l'expérience tient en partie aux erreurs d'expériences et en partie à la différence des températures.

totale, avec formation de sulfate de fer et d'azotate de soude. Ainsi l'acide azotique, qui déplace l'acide sulfurique vis-à-vis de l'oxyde ferrique, d'après l'une des expériences ci-dessus, est en même temps l'acide qui prend la base la plus forte. On exposera plus loin des expériences analogues sur la réaction entre les sels ferriques et les sels des protoxydes métalliques.

$$2^{o}\left\{\begin{array}{ll} SO^4fe + C^4H^3NaO^4\ldots & +0,78 \\ C^4H^3feO^4 + SO^4Na\ldots & -0,48 \end{array}\right\} K_1 - K = -1,26.$$

Calculé....... −1,30.

Ces nombres, à première vue, sembleraient indiquer un partage de la base entre les deux acides.

Toutefois, cette interprétation ne me paraît pas strictement exacte : en effet, l'absorption de chaleur, observée lors du mélange de l'acétate ferrique et du sulfate de soude, peut être rapportée presque tout entière à l'altération de l'acétate ferrique par l'eau, qui dissout le sulfate de soude : sous cette condition que l'on admette que l'altération se produit rapidement en présence du sel étranger, précisément comme il arrive en présence de l'acétate de soude.

Nous avons montré que ce dernier sel donne lieu en effet, avec l'acétate ferrique, à une absorption immédiate de — 0,50, à peu près la même que l'absorption produite sous l'influence du sulfate de soude. Ceci posé, il est permis d'admettre que la réaction de l'acétate de soude sur le sulfate ferrique donnera lieu à une décomposition, sinon totale, au moins fort avancée, avec formation d'acétate ferrique et de sulfate de soude.

$$3^{o}\left\{\begin{array}{ll} AzO^6fe + C^4H^3NaO^4\ldots & -1,15 \\ C^4H^3feO^4 + AzO^6Na\ldots & -0,30 \end{array}\right\} K_1 - K = +0,85.$$

Calculé........ +1,11.

Double décomposition presque totale, avec formation

d'acétate ferrique et d'azotate de soude, en tenant compte de la remarque précédente.

En résumé, l'acide fort prend la base forte de préférence, précisément comme avec les sels ammoniacaux. La force relative des acides est ici définie par leurs déplacements réciproques, attestés par les variations positives ou négatives du thermomètre.

Nous allons retrouver les mêmes lois dans l'étude des sels formés par d'autres oxydes métalliques, ainsi que dans la réaction des sels de peroxyde de fer sur les sels des protoxydes métalliques.

IV. — Sels de zinc.

1. *Constitution des dissolutions. — Dilution.*

J'ai étudié cette constitution, en faisant varier les proportions relatives de l'eau et celles de la base.

L'influence de la dilution est surtout intéressante, parce qu'elle est le point de départ des études thermiques relatives aux doubles décompositions. Je me suis attaché particulièrement aux sulfates et aux acétates métalliques, ayant reconnu que la plupart de ceux-ci éprouvent l'action de l'eau d'une manière plus marquée que les sels minéraux; cela signifie sans doute que l'acide acétique est plus faible que les acides sulfurique ou chlorhydrique. J'ai trouvé :

1° *Sulfate de zinc :*

	Cal
SO^4Zn (1 éq. $= 2^{lit}$) + eau (2^{lit})	+ 0,10
SO^4Zn (1 éq. $= 2^{lit}$) + eau (8^{lit})	+ 0,12

La formation thermique du sulfate de zinc n'est donc affectée que d'une manière très-faible et pour ainsi dire négligeable par la dilution, à peu près comme celle des sulfates

alcalins. Je rappellerai pour ces derniers sels les résultats suivants, obtenus simultanément aux précédents :

$$\begin{array}{lll} SO^4Na \quad (1\,\text{éq.} = 2^{lit}) + \text{eau}(8^{lit}) & & \overset{Cal}{-0,15} \\ C^4H^3NaO^4(1\,\text{éq.} = 2^{lit}) + \text{eau}(8^{lit}) & & +0,10 \end{array}$$

tous nombres qui ne surpassent guère la limite d'erreur des expériences ; il en est de même de la chaleur absorbée ou dégagée par la dilution des acides et des bases générateurs.

2° *Acétate de zinc.* — Le sel employé était cristallisé et bien défini. Il a fourni à l'analyse

$$ZnO = 37,0 \;\ldots\ldots\; 37,1 \ldots \quad 37,4$$

La formule $C^4H^3ZnO^4, 2HO$ exige 37,0.

Elle répond à un hydrate différent de celui des auteurs (¹), lequel contient 3HO.

La dilution de ce sel dégage des quantités notables de chaleur :

$$\begin{array}{lll} C^4H^3ZnO^4(1\,\text{éq.} = 2^{lit}) + \text{eau}(2^{lit}) & & \overset{Cal}{+0,50} \\ C^4H^3ZnO^4(1\,\text{éq.} = 2^{lit}) + \text{eau}(8^{lit}) & & +1,01 \end{array}$$

Comme contrôle, j'ai fait agir 1 équivalent de potasse sur 1 équivalent d'acétate de zinc dissous dans diverses proportions d'eau. La chaleur dégagée varie, comme on devait s'y attendre, même lorsque l'oxyde est précipité en présence d'une quantité d'eau identique :

$$\begin{array}{lll} C^4H^3ZnO^4(1\,\text{éq.} = 2^{lit}) + KO(1\,\text{éq.} = 10^{lit}) & & \overset{Cal}{+5,40} \\ C^4H^3ZnO^4(1\,\text{éq.} = 10^{lit}) + KO(1\,\text{éq.} = 2^{lit}) & & +4,40. \end{array}$$

Ce résultat est dû, en totalité ou à peu près, à la dilution inégale de l'acétate de zinc ; car la dilution de la potasse déjà dissoute, depuis 2 litres jusqu'à 10 litres par

(¹) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 640 ; 1848.

équivalent, ne donne pas lieu à un effet thermique bien appréciable. L'effet de la dilution semblable de l'acétate alcalin ou de l'acide acétique n'est guère moins petit. Au ucotraire, la dilution semblable de l'acétate de zinc dégage $+1{,}01$; ce qui représente exactement la différence $+5{,}40 - 4{,}40$ des chaleurs développées par la réaction de la potasse.

La réaction de la potasse sur l'acide acétique libre dégage d'ailleurs

$$C^4H^4O^4 (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + KO (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) \ldots \quad +13{,}33$$

En admettant que 1 équivalent de potasse précipite exactement 1 équivalent d'oxyde de zinc dans une solution d'acétate de zinc, ce qui est sensiblement vrai quand on opère à équivalents rigoureusement égaux, on conclut des chiffres ci-dessus :

ZnO(hydraté) + $C^4H^4O^4$ en prés. de 110 H^2O^2 dégage... $+7{,}93$
ZnO(hydraté) + $C^4H^4O^4$ en prés. de 220 H^2O^2 dégage... $+8{,}43$
ZnO(hydraté) + $C^4H^4O^4$ en prés. de 550 H^2O^2 dégage... $+8{,}93$.

Ce changement se poursuit sans doute plus loin encore; mais la grandeur des variations thermométriques, décroissant avec la dilution, ne permet guère de suivre au delà le phénomène avec précision.

Il y a ici quelque chose de très-remarquable : en effet, *la chaleur dégagée par l'union de l'acide acétique et de l'oxyde métallique s'accroît avec la quantité d'eau,* laquelle semblerait, au contraire, devoir décomposer l'acétate de zinc. Un tel accroissement répond à la chaleur dégagée dans la dilution; il se retrouve dans l'étude de beaucoup d'autres acétates. Dépend-il de la formation des hydrates salins, devenue plus complète, à mesure que la proportion d'eau est plus considérable? Je ne saurais, quant à présent, décider cette question; mais le fait, quelle

qu'en soit la cause, est réel [1] et susceptible d'être utilisé dans l'étude des doubles décompositions.

Poursuivons d'abord l'étude de la réaction exercée par l'eau sur l'acétate de zinc, au point de vue de l'influence du temps ou de la chaleur.

2. *Chaleur.*

Une solution d'acétate de zinc, portée à l'ébullition, perd de l'acide acétique et tend à devenir basique ; un sel basique finit même par s'y déposer. Le même phénomène se produit lorsqu'on chasse l'eau de cristallisation de l'acétate de zinc, dans une étuve. Il résulte de là que l'eau met en liberté une petite quantité d'acide acétique dans les solutions d'acétate de zinc, à 100 degrés et même au-dessous.

Ce phénomène est-il précédé par une séparation considérable entre l'acide et l'oxyde au sein des liqueurs, séparation qui serait analogue à la décomposition de l'acétate ferrique (p. 177), et telle que les deux corps demeureraient en présence pendant quelque temps, sans se recombiner après le refroidissement? Pour m'en assurer, j'ai porté à 100 degrés une solution d'acétate de zinc, pendant un quart d'heure, et en évitant toute évaporation, puis je l'ai refroidie rapidement et j'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction de la potasse. J'ai trouvé

$$C^4H^3ZnO^4(2^{\text{lit}}) + KO(10^{\text{lit}}) \ldots \quad +5,44,$$

chiffre qui coïncide avec $+5,40$ trouvé plus haut.

Il ne se produit donc là aucune séparation permanente, qui soit comparable à celle de l'oxyde de fer pseudo-soluble et de l'acide acétique, dans une solution chauffée d'acétate ferrique.

3. *Temps.*

Sous l'influence du temps, la solution d'acétate de zinc

(1) *Voir* aussi Favre, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXIII, p. 719.

ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer un sel basique, en petite quantité d'ailleurs : résultat qui accuse l'action décomposante de l'eau, lentement exercée. Pour la mettre en pleine évidence, j'ai traité par la potasse une solution d'acétate de zinc préparée un an auparavant. J'avais eu soin de remettre le précipité en suspension avant d'ajouter la potasse et d'opérer sur la totalité de la liqueur, afin que le résultat demeurât comparable avec la réaction primitive : en effet, dans ces conditions, la potasse change en acétate alcalin le précipité aussi bien que le sel dissous.

J'ai trouvé

$$C^4H^3ZnO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + KO(2^{\text{lit}})\ldots \quad +4,99$$

au lieu de $+5,44$.

Il y a donc eu $+0,45$ absorbés pendant la conservation d'une année et par le fait de la séparation du sel basique. Ce chiffre répondrait à peu près à un dixième de sel décomposé, d'après la valeur donnée plus bas pour les sels basiques.

4. *Mélange de deux sels zinciques :*

$$SO^4Zn(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + C^4H^3ZnO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}})\ldots \quad +0,20.$$

Ce dégagement est moindre que la chaleur produite par la réaction de la quantité d'eau qui dissout chaque sel sur le sel antagoniste, soit

$$(+0,51 + 0,10) = +0,60.$$

J'ai dit ailleurs qu'il en était ainsi dans la plupart des cas, la présence d'un sel dissous atténuant l'action propre du dissolvant sur l'autre sel (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 462).

5. *Formation des sels basiques.*

Pour achever de définir l'état de combinaison entre

l'oxyde de zinc et les acides, j'ai étudié la formation thermique des sels basiques, en opérant par précipitation successive.

	Cal
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + $\frac{1}{3}$NaO (1 éq. = 2^{lit})	+1,97
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 2e $\frac{1}{3}$NaO (1 éq. = 2^{lit})	+1,86
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 3e $\frac{1}{3}$NaO (1 éq. = 2^{lit})	+1,465
Total.....	+5,30

	Cal
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	+1,97
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 2e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	+1,87
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 3e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	+1,48
	+5,32

$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 4e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	−0,02
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 5e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	−0,02
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 6e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	−0,00
$C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) sol. réc. + 7e $\frac{1}{3}$KO (1 éq. = 2^{lit})	−0,00

Il ressort de ces chiffres que :

1° L'action des premières fractions de potasse (ou de soude) dégage plus de chaleur que les dernières ; ce qui se comprend, puisque la potasse sature d'abord l'acide libre des liqueurs, et, en outre, parce que l'oxyde de zinc, séparé immédiatement après cette saturation, se recombine avec une portion du sel neutre (sans préjudice de la formation d'un sel double) ;

2° L'action d'un excès de potasse, action qui est accompagnée par une dissolution partielle de l'oxyde de zinc dans l'alcali, ne donne lieu à aucun effet thermique bien sensible ; résultat remarquable et qui résulte d'une compensation entre deux effets contraires, savoir : la combinaison de la potasse avec l'oxyde de zinc, phénomène exothermique, et la dissolution de l'oxyde de zinc solide, phénomène endothermique.

Pour m'assurer tout à fait de cette compensation, j'ai fait l'expérience suivante, poussée jusqu'à la redissolu-

tion totale, ou sensiblement, de l'oxyde de zinc, en présence d'une quantité d'eau constante :

$$\left\{ \begin{array}{lr} SO^4Zn\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + \quad KO\,(1\text{ éq.} = 20^{\text{lit}}) & \overset{\text{Cal}}{+3,3} \\ SO^4Zn\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + 10KO\,(1\text{ éq.} = \ 2^{\text{lit}}) & +3,3 \end{array} \right.$$

La dissolution par la potasse de l'oxyde de zinc précipité ne dégage donc pas une quantité de chaleur appréciable, dans les conditions de mes essais.

5. *Doubles décompositions.*

J'ai trouvé

$$\left\{ \begin{array}{lr} SO^4Na\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + C^4H^3ZnO^4\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & \overset{\text{Cal}}{+0,45} \\ SO^4Zn\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + C^4H^3NaO^4\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & -0,34 \end{array} \right.$$

d'où

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' - N'_1) = \ldots\ldots \qquad +0,79$$

La dilution simple de $C^4H^3ZnO^4$, par la même quantité d'eau qui dissout SO^4Na, aurait dégagé + 0,50, et la dilution simple de SO^4Na — 0,07 : la somme diffère peu de + 0,45 ; ce qui indiquerait une réaction nulle ou peu avancée, s'il était permis d'admettre que les deux sels agissent sur l'eau comme s'ils étaient seuls. Cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte, comme j'ai déjà eu occasion de le montrer ; mais elle est assez approchée pour que la conclusion à laquelle elle conduit n'en doive pas moins être regardée comme exprimant elle-même la réaction d'une manière approximative.

Au contraire, la dilution simple de SO^4Zn dégagerait + 0,10, et celle de $C^4H^3NaO^4$ + 0,02 ; quantités dont la somme + 0,12 (à peine distincte des erreurs des expériences) diffère notablement de — 0,34. Cette dernière valeur répond donc à une décomposition du système en acétate de zinc et sulfate de soude, décomposition très-avancée, bien que la complexité des effets qui se superposent dans son accomplissement empêche d'affirmer qu'elle

soit totale ; le résultat de l'expérience inverse est, comme je viens de le dire, conforme à une telle opinion.

Ces conclusions sont confirmées par les expériences faites avec des liqueurs diversement étendues :

	Cal	$K_1 - K$.
$C^4H^3ZnO^4$(1éq.=10^{lit})+SO^4Na(1éq.= 2^{lit})	−0,09	+0,03
$C^4H^3NaO^4$(1éq.= 2^{lit})+SO^4Zn(1éq.=10^{lit})	−0,12	
$C^4H^3ZnO^4$(1éq.= 2^{lit})+SO^4Na(1éq.=10^{lit})	+1,09	+1,09
$C^4H^3NaO^4$(1éq.=10^{lit})+SO^4Zn(1éq.= 2^{lit})	+0,00	

La dilution de l'acétate de zinc est encore ici le phénomène dominant. Quand ce sel préexiste sans être dilué, il dégage toute la chaleur correspondant à sa dilution, quantité très-supérieure à la dilution des trois autres sels. S'il est déjà dilué, le phénomène thermique est insignifiant.

Il en est de même si l'acétate de zinc prend naissance dans des liqueurs étendues, parce que, dans de telles liqueurs et pour ce sel même,

$$N - N_1 = N' - N'_1 \text{ sensiblement.}$$

En résumé, le sulfate de soude, sel formé par la base forte unie à l'acide fort, et l'acétate de zinc, sel formé par la base faible unie à l'acide faible, prennent naissance de préférence dans les diverses dissolutions dont la composition est équivalente.

V. — Sels de cuivre et de plomb.

1. J'ai également expérimenté sur les sels de cuivre et de plomb, en opposant les sels métalliques formés par un acide fort à l'acétate de soude, conformément aux notions thermiques développées au début de ce Mémoire ; mais je serai plus bref dans le récit de ces expériences.

2. *Dilution.*

Sels de cuivre.

		Cal
SO^4Cu	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	+ 0,14
AzO^6Cu	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	+ 0,12
$CuCl$	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	+ 0,13
$C^4H^3CuO^4$	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	+ 0,32

Sels de plomb.

		Cal
AzO^6Pb	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	− 0,21
$C^4H^3PbO^4$	(1 éq. = 1^lit) + eau (1^lit)	− 0,01

On a encore

AzO^6Pb (1 éq. = 2^lit) + $C^4H^3PbO^4$ (1 éq. = 2^lit)... − 0,33

valeur qui l'emporte de peu sur la somme des dilutions simples des deux sels isolés.

Je rappellerai les nombres suivants, relatifs aux *sels de soude :*

		Cal
$C^4H^3NaO^4$	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	+ 0,02
SO^4Na	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	− 0,07
AzO^6Na	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	− 0,11
$NaCl$	(1 éq. = 2^lit) + eau (2^lit)	− 0,02

3. *Chaleur.*

Les solutions de sulfate de cuivre, de chlorure de cuivre, d'azotate de cuivre, ne sont pas affectées par l'ébullition, dans les conditions ordinaires; mais la solution d'acétate de cuivre perd peu à peu de l'acide acétique et laisse déposer un sel basique. J'ai cherché si la séparation entre l'oxyde de cuivre et l'acide acétique demeurait manifeste après le refroidissement des solutions, comme il arrive pour l'acétate ferrique.

		Cal
$C^4H^3CuO^4$ (1 éq. = 2^lit)	+ KO (1 éq. = 10^lit)	+ 7,13
$C^4H^3CuO^4$ (1 éq. = 2^lit) [1^h à 100°]	+ KO (1 éq. = 10^lit)	+ 7,25

La chaleur n'exerce donc aucune influence permanente sur les solutions d'acétate cuivrique, tant que l'acide n'est pas séparé des liqueurs par distillation.

4. *Doubles décompositions relatives aux sels de cuivre.*

L'acétate de cuivre donne lieu à des résultats analogues à l'acétate de zinc, quoique moins tranchés, parce que la dilution de ce dernier sel dégage plus de chaleur que celle de l'acétate de cuivre. J'ai reconnu que l'acétate de cuivre prend naissance en quantité considérable, sinon totale, lorsqu'on mélange le sulfate, le chlorure, l'azotate de cuivre avec l'acétate de soude.

1° En effet,

$$C^4H^3CuO^4\,(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}}) + AzO^6Na\,(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{dégage} \qquad +0,10,$$

quantité qui ne s'écarte guère de la somme des quantités de chaleur mises en jeu lorsqu'on étend séparément, et à la même température, la dissolution de chacun de ces sels avec le même volume d'eau, cette somme étant égale à + 0,21.

Au contraire,

$$C^4H^3NaO^4\,(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}}) + AzO^6Cu\,(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{absorbe} \qquad -0,47,$$

nombre fort différent de + 0,14, somme des quantités mises en jeu dans la dilution des deux sels séparés. Ce même nombre — 0,47 est très-voisin de la valeur — 0,57, qui exprime la chaleur absorbée dans l'hypothèse d'une transformation complète de l'acétate de soude en acétate de cuivre, et de l'azotate de cuivre en azotate de soude, les deux sels demeurant dissous séparément. La différence + 0,10 entre — 0,57 et — 0,47 semble représenter les effets dus au simple mélange des liqueurs, sans action chimique proprement dite.

2° De même l'acétate de soude et le sulfate de cuivre,

opposés au couple réciproque d'acétate de soude et de sulfate de cuivre

$$\left\{\begin{array}{lr} C^4H^3CuO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + SO^4Na(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & \overset{\text{Cal}}{+0,15} \\ C^4H^3NaO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + SO^4Cu(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & -0,28 \end{array}\right.$$

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' = N'_1) = -0,43.$$

Ce dernier nombre exprime la chaleur absorbée par une transformation complète de l'acétate de soude en acétate de cuivre, et du sulfate de cuivre en sulfate de soude, les sels étant supposés dissous séparément.

Or la valeur — 0,28, trouvée pour le second couple, est voisine de — 0,43 et fort éloignée de la valeur

$$(+0,02 + 0,14) = +0,16,$$

qui est la somme des dilutions de l'acétate de soude et du sulfate de cuivre envisagés séparément.

Au contraire, le nombre + 0,15 trouvé pour le premier couple diffère peu de la valeur (+ 0,32 — 0,07) = + 0,25, qui est la somme des dilutions de l'acétate de cuivre et du sulfate de soude séparés. L'écart + 0,10 répond à l'action réciproque, qui pourrait être due à un simple mélange (*voir* p. 197). D'où il résulte, comme conclusion probable, que l'acide sulfurique s'empare de la soude entièrement, ou en majeure partie, laissant l'oxyde de cuivre à l'acide acétique.

3° Citons encore les deux couples suivants :

$$\left\{\begin{array}{lr} C^4H^3CuO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + NaCl(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & \overset{\text{Cal}}{+0,12} \\ C^4H^3NaO^4(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + CuCl(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & -0,30 \end{array}\right.$$

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' - N'_1) = -0,42.$$

Ce nombre exprime la chaleur absorbée dans la transformation totale de l'acétate de soude et du chlorure de cuivre en acétate de cuivre et chlorure de sodium séparés.

Or la valeur — 0,30, trouvée pour le deuxième couple,

s'écarte peu de — 0,42 et beaucoup de

$$(+0,02+0,13)=+0,15,$$

somme des dilutions du chlorure de cuivre et de l'acétate de soude séparés; tandis que le nombre + 0,12, trouvé pour le premier couple, ne diffère pas beaucoup de la valeur (+ 0,32 — 0,02) = + 0,30, qui est la somme des dilutions du chlorure de sodium et de l'acétate de cuivre.

L'écart entre + 0,30 et + 0,12 ne surpasse pas l'influence qu'un sel dissous peut exercer sur la dilution d'un autre sel (*voir* p. 193 et 197).

Ces valeurs indiquent donc le sens des doubles décompositions; mais elles ne permettent pas de conclure à une transformation intégrale. Il est plus vraisemblable qu'il se fait un certain partage des acides et des bases, dans lequel l'action de l'acide fort sur la base forte demeure prépondérante, mais dont l'évaluation précise exigerait la connaissance des hydrates salins qui subsistent dans les liqueurs.

5. *Doubles décompositions relatives aux sels de plomb.*

Terminons par les couples suivants, relatifs aux sels de plomb :

	Cal
$C^4H^3PbO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6Na (1 éq. = 2^{lit})..	+ 0,20
$C^4H^3NaO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6Pb (1 éq. = 2^{lit})..	— 0,61

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' - N'_1) = -0,81.$$

Ce dernier nombre exprime la chaleur absorbée dans la transformation totale de l'acétate de soude et de l'azotate de plomb en azotate de soude et acétate de plomb séparés.

Or le nombre — 0,61 trouvé pour le deuxième couple s'écarte peu de ce chiffre — 0,81. Il s'écarte, au contraire, beaucoup du chiffre (+0,02 — 0,21) = — 0,19, qui répond à la dilution simple des sels préexistants. Mais la valeur

$+ 0,20$ se rapproche un peu davantage du nombre

$$(-0,11 + 0,04) = -0,07,$$

qui est la somme relative aux sels préexistants.

Les phénomènes thermiques indiquent donc une formation prépondérante d'azotate de soude et d'acétate de plomb, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans la discussion des effets secondaires et complexes dus au mélange des liqueurs.

VI. Sels des protoxydes métalliques opposés aux sels ferriques.

Lorsqu'on met en présence dans une liqueur le sel d'un protoxyde métallique et un sel ferrique, les choses se passent comme avec les sels alcalins, le protoxyde métallique exerçant la même action prépondérante que les alcalis, et cela sans doute par les mêmes motifs thermiques (p. 146). C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

1. *Sels cuivriques.*

$$\left\{\begin{array}{ll} AzO^6 fe\,(1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) + SO^4Cu\ (1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) & -1,84 \\ SO^4 fe\ (1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) + AzO^6Cu\,(1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) & +0,25 \end{array}\right.$$

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' - N'_1) = 2,09.$$

Les choses se passent comme si l'acide azotique enlevait l'oxyde de cuivre à l'acide sulfurique, lui abandonnant l'oxyde ferrique. C'est précisément la même chose qui arrive entre le sulfate de soude et l'azotate ferrique (p. 187), c'est-à-dire que le protoxyde métallique joue le même rôle que la potasse dans le déplacement de l'oxyde ferrique.

2. *Sels zinciques.*

$$1^{\circ}\ AzO^6 fe\,(1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) + SO^4Zn\,(1\text{ éq.} = 4^{\text{lit}}) \quad -1,89.$$

Quoique l'expérience inverse n'ait pas été faite, la si-

gnification des chiffres ci-dessus n'est pas douteuse. Elle répond à un double échange, avec formation d'azotate de zinc et de sulfate ferrique.

2° SO^4fe (1 éq. = 4^{lit}) + $C^4H^3ZnO^4$ (1 éq. = 4^{lit}) + 0,89.

Au moment du mélange, ce chiffre est à peu près le même que celui de la chaleur dégagée lorsqu'on mélange le sulfate ferrique et l'acétate de soude (+ 0,78), ce qui indique une réaction semblable (p. 188).

Mais l'état des liqueurs n'est pas définitif. En effet, le thermomètre s'abaisse presque aussitôt avec l'acétate de zinc (en opérant vers 23 degrés) et il accuse une absorption de chaleur, d'abord assez rapide, puis qui se ralentit et se prolonge indéfiniment. Au bout de neuf minutes, cette absorption surpassait — 1^{Cal},04. Ce résultat répond, sans aucun doute, à la décomposition spontanée de l'acétate ferrique produit par la première réaction. Cette décomposition spontanée se produirait plus vite encore en présence d'un sel alcalin (p. 188).

L'acétate manganeux développe des effets intermédiaires et qui n'en sont que plus caractéristiques ; car ils nous font saisir le phénomène sur le vif en quelque sorte.

3. *Sels manganeux.*

1° SO^4fe (1 éq. = 4^{lit}) + MnCl (1 éq. = 4^{lit})...... + 0,31
feCl (1 éq. = 4^{lit}) + SO^4Mn (1 éq. = 4^{lit})...... — 1,45

$$K_1 - K = N - N_1 - (N' - N'_1) = -1,76.$$

Les choses se passent ici comme avec le sulfate de soude et le chlorure ou l'azotate ferrique (p. 187), l'acide chlorhydrique prenant le protoxyde et laissant la base faible à l'acide sulfurique.

On vient de voir qu'il en est de même avec les sels cuivriques et zinciques.

2° Avec l'acétate manganeux, les effets sont semblables à ceux que développe l'acétate de zinc. On a opéré à + 23°.

$SO^4 fe$ (1 éq. = 4^{lit}) + $C^4H^3MnO^4$ (1 éq. = 4^{lit}) dégage + 0,40 au moment du mélange; mais la température s'abaisse presque aussitôt, et il se produit dans le calorimètre une absorption graduelle de chaleur, qui se prolonge indéfiniment : au bout de onze minutes, cette absorption surpassait — 1,30. Je n'ai pas poussé plus loin l'expérience, qui devenait trop lente pour se prêter à des mesures précises.

Quoi qu'il en soit, ce résultat indique une première réaction de double échange, accompagnée par un dégagement de chaleur, suivie par la décomposition spontanée de l'acétate ferrique qui résulte de cette première action.

3° Opère-t-on avec des solutions plus concentrées, les deux réactions sont simultanées, précisément comme avec l'acétate de soude (p. 188); d'où résulte une absorption de chaleur.

feCl (1 éq. = 2^{lit}) + $C^4H^3MnO^4$ (1 éq. = 2^{lit}) — 0,50,

valeur qui ne représente sans doute pas la totalité des effets qui se développeraient sous l'influence du temps.

4. *Sels ferreux.*

1° feCl (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4Fe (1 éq. = 2^{lit}) — 1,54.

C'est le même chiffre sensiblement qu'avec le sulfate manganeux ; c'est-à-dire que le protoxyde de fer déplace le peroxyde uni à l'acide chlorhydrique, de la même manière et dans les mêmes conditions que les autres protoxydes et les alcalis.

2° $AzO^6 fe$ (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4Fe (1 éq. = 2^{lit}) — 1,78.

Même valeur que pour les sulfates cuivrique et zincique, ce qui conduit à une conclusion identique.

En résumé :

1° La dissolution d'un sel métallique étant mélangée

avec la dissolution d'un sel alcalin sans qu'il y ait formation d'un précipité, la base forte et l'acide fort tendent à se réunir de préférence, laissant l'oxyde métallique à l'acide faible.

2° La dissolution d'un sel de peroxyde, tel qu'un sel ferrique, étant mêlée avec la dissolution d'un sel alcalin ou d'un sel de protoxyde, le sel le plus stable, c'est-à-dire le chlorure ou l'azotate de protoxyde, dans le cas où l'on oppose un chlorure ou un azotate à un sulfate ou à un acétate, ou bien le sulfate de protoxyde, dans le cas où l'on oppose un sulfate à un acétate, tend à se former de préférence.

Tels sont les résultats généraux de mes expériences sur les sels de zinc, de cuivre et de plomb, et surtout sur les sels ferriques. Ils s'expliquent en faisant intervenir à la fois la chaleur inégale que les divers acides dégagent en s'unissant à une même base, et surtout la décomposition plus ou moins avancée que les sels métalliques éprouvent en se dissolvant dans l'eau. J'ai développé le mécanisme de ces réactions au début du présent Mémoire.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE CHROMATE DE PLOMB. — DOSAGE DU SULFATE DE PLOMB CONTENU DANS LES CHROMATES DE PLOMB;

PAR M. E. DUVILLIER,
Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE CHROMATE DE PLOMB.

Dans un précédent Mémoire sur l'acide chromique ([1]), j'ai étudié l'action de l'acide nitrique sur le chromate de baryte, et j'ai fait voir que, sous l'action de l'acide nitrique,

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 260.

ce sel était décomposé presque entièrement en acide chromique et nitrate de baryte, ce qui m'a permis de préparer rapidement de l'acide chromique pur.

J'ai été conduit de même à étudier l'action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, en me basant sur le peu de solubilité du nitrate de plomb dans l'acide nitrique.

On sait que le chromate de potasse donne dans les solutions des sels de plomb un précipité jaune de chromate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, caractère qui distingue le chromate de plomb des autres chromates, qui sont solubles dans l'acide nitrique étendu.

Vauquelin, dans ses premières recherches sur le chrome, a étudié l'action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, mais sans indiquer le degré de concentration de l'acide employé.

L'acide nitrique, dit-il dans son Mémoire [1], ne fait subir aucun changement à la nature du plomb rouge de Sibérie ; seulement, lorsqu'on aide son action par la chaleur, il en opère la dissolution, mais par refroidissement : la plus grande partie du plomb rouge se sépare avec toutes ses propriétés.

J'ai répété l'expérience de Vauquelin en me servant d'acide nitrique étendu d'une ou deux fois son volume d'eau, et j'ai vu la liqueur prendre à froid une teinte jaune orangé faible ; à l'ébullition le liquide prit une teinte plus foncée, semblable à celle des solutions concentrées de bichromate de potasse ; cependant la majeure partie du chromate de plomb n'était pas attaquée, et, après refroidissement, la liqueur conserva sensiblement la couleur qu'elle avait à l'ébullition. En concentrant cette liqueur rouge à environ moitié de son volume, il se déposa par refroidissement des cristaux peu abondants de nitrate de plomb. Les eaux mères évaporées à siccité, pour chasser l'acide

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXV, p. 194.

nitrique, fournirent une solution très-concentrée d'acide chromique à peu près pur, qui ne représentait qu'une faible proportion de l'acide du chromate de plomb employé.

L'action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb n'est donc pas une simple dissolution, comme l'a dit Vauquelin : elle est analogue à celle de l'acide nitrique sur le chromate de baryte ; elle en diffère cependant en ce que, avec ce dernier sel, la quantité d'eau employée n'a pas d'influence, tandis qu'avec le chromate de plomb il n'en est plus de même. Ainsi, en ajoutant de l'eau à chaud ou à froid à une dissolution de chromate de baryte dans l'acide nitrique, il ne se forme pas de précipité, tandis que la dissolution du chromate de plomb dans l'acide nitrique donne immédiatement un précipité de chromate de plomb lorsqu'on vient à l'étendre d'eau.

Dans le but de déterminer la quantité la plus convenable d'eau et d'acide à employer pour opérer la décomposition complète du chromate de plomb, j'ai cherché à déterminer, dans diverses conditions que je vais indiquer, les rapports entre l'oxyde de plomb et l'acide chromique qui se trouvaient en solution, à la faveur d'une quantité donnée d'acide nitrique et d'eau

Expérience n° 1.

5^{gr} de chromate de plomb pur,
20^{cc} d'eau distillée,
10^{cc} d'acide nitrique (soit $8^{gr},1$ d'acide normal)

sont maintenus en ébullition pendant dix minutes. La liqueur claire, après refroidissement, est décantée ; elle est traitée par l'acide sulfureux, puis par l'acide sulfurique, et évaporée pour chasser l'acide nitrique. Elle fournit ainsi $0^{gr},398$ de sulfate de plomb, et $0^{gr},100$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},286$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},131$ d'acide chromique.

Comme une portion de la liqueur imprègne le précipité, sans qu'on puisse l'en séparer, je me suis borné à déterminer le rapport entre les quantités d'acide chromique et d'oxyde de plomb qui se trouvent dans la dissolution ; par conséquent, ici l'acide chromique et l'oxyde de plomb sont dans la liqueur dans le rapport des nombres 31,42 : 68,58. Le chromate de plomb contenant 31,07 d'acide chromique pour 68,93 d'oxyde de plomb, on voit qu'il y a eu très-peu de chromate décomposé dans cette expérience : soit 0,37 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 2.

L'eau restant la même, on prend deux fois plus d'acide que dans l'expérience n° 1.

5gr de chromate de plomb,
20cc d'eau distillée,
20cc d'acide nitrique (soit 16gr,2 d'acide normal)

sont traités comme dans l'expérience n° 1. On trouve dans la liqueur claire, après 10 minutes d'ébullition et refroidissement, 0gr,191 de sulfate de plomb et 0gr,144 de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à 0gr,137 d'oxyde de plomb et 0gr,189 d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 52,03 : 47,97, c'est-à-dire 39,03 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 3.

L'eau restant la même, on prend trois fois plus d'acide que dans l'expérience n° 1.

5gr de chromate de plomb,
20cc d'eau distillée,
30cc d'acide nitrique (soit 24gr,30 d'acide normal)

sont traités comme précédemment. Après ébullition et refroidissement, on trouve dans la liqueur claire $0^{gr},240$ de sulfate de plomb et $0^{gr},368$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},172$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},482$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 73,71 : 26,29, c'est-à-dire 61,86 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

On voit donc, d'après ces trois expériences, que, pour une même quantité de chromate de plomb et d'eau, la proportion d'acide chromique libre augmente avec la proportion d'acide nitrique employé.

Dans une seconde série d'expériences, je prends moitié moins d'eau, et, opérant toujours de la même manière, je remarque que, pendant l'ébullition, le chromate de plomb change d'aspect. Il devient d'autant plus grenu que l'on opère avec des acides plus concentrés.

Expérience n° 4.

5^{gr} de chromate de plomb,
10^{cc} d'eau distillée,
10^{cc} d'acide nitrique (soit $8^{gr},1$ d'acide normal)

sont traités comme précédemment. Après refroidissement, la liqueur claire contient $0^{gr},138$ de sulfate de plomb et $0^{gr},056$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},09$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},073$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 42,44 : 57,56, c'est-à-dire 16,50 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 5.

5^{gr} de chromate de plomb,
10^{cc} d'eau distillée,
20^{cc} d'acide nitrique (soit $16^{gr},2$ d'acide nitrique)

sont traités comme ci-dessus. On trouve, après refroidissement de la liqueur, $0^{gr},133$ de sulfate de plomb et $0^{gr},169$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},096$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},221$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 69,72 : 30,28, c'est-à-dire 56,07 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 6.

5^{gr} de chromate de plomb,
10^{cc} d'eau distillée,
30^{cc} d'acide nitrique (soit $24^{gr},3$ d'acide normal)

sont traités comme précédemment. Après refroidissement, on trouve $0^{gr},145$ de sulfate de plomb et $0^{gr},553$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},103$ d'oxyde de plomb et 0,724 d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 87,54 : 12,46, c'est-à-dire 81,92 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

On voit donc que, les quantités d'acide étant les mêmes dans ces deux séries d'expériences, et l'eau étant en quantité deux fois moindre dans la seconde, les quantités d'acide chromique mis en liberté sont beaucoup plus considérables dans cette deuxième série.

Dans une troisième série d'expériences, j'opère sans ajouter d'eau à l'acide nitrique ordinaire, de densité 1,420, dont je me suis servi pour ces recherches.

Expérience n° 7.

5^{gr} de chromate de plomb,
10^{cc} d'acide nitrique (soit $8^{gr},1$ d'acide normal)

sont traités comme ci-dessus. Après une ébullition de dix

minutes et refroidissement, on trouve dans la liqueur $0^{gr},007$ de sulfate de plomb et $0^{gr},310$ de sesquioxyde de chrome, ce qui correspond à $0^{gr},005$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},406$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 98,79 : 1,21, c'est-à-dire 98,24 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 8.

5^{gr} de chromate de plomb,
20^{cc} d'acide nitrique (soit $16^{gr},2$ d'acide normal)

sont traités comme précédemment. On trouve, après ébullition et refroidissement, $0^{gr},016$ de sulfate de plomb et $0^{gr},733$ de sesquioxyde de chrome, ce qui fait $0^{gr},012$ d'oxyde de plomb et $0^{gr},960$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 98,77 : 1,23, c'est-à-dire 98,22 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Expérience n° 9.

5^{gr} de chromate de plomb,
30^{cc} d'acide nitrique (soit $24^{gr},3$ d'acide normal)

sont traités comme précédemment. Après ébullition et refroidissement, on trouve $0^{gr},028$ de sulfate de plomb et $0^{gr},823$ de sesquioxyde de chrome, ce qui fait $0^{gr},020$ d'oxyde de plomb et $1^{gr},077$ d'acide chromique : soit, pour le rapport de l'acide chromique à l'oxyde de plomb, 98,18 : 1,82, c'est-à-dire 97,63 d'acide chromique libre pour 100 parties d'acide chromique et d'oxyde de plomb contenues dans la liqueur.

Le tableau suivant résume ces expériences :

N° D'ORDRE des expériences.	CHROMATE de plomb.	EAU.	ACIDE nitrique.	SULFATE de plomb trouvé.	SESQUIOXYDE de chrome trouvé.	OXYDE de plomb calculé.	ACIDE chromique calculé.	RAPPORT $CrO^3 : PbO$.	ACIDE chromique libre.
1	gr 5	cc 20	gr 8,10	gr 0,398	gr 0,100	gr 0,286	gr 0,131	31,42 : 68,58	gr 0,37
2	5	20	16,20	0,191	0,144	0,137	0,189	57,97 : 42,03	39,03
3	5	20	24,30	0,240	0,368	0,172	0,482	73,71 : 26,29	61,86
4	5	10	8,10	0,138	0,056	0,109	0,073	42,44 : 57,56	16,50
5	5	10	16,20	0,133	0,169	0,096	0,221	69,72 : 30,28	56,07
6	5	10	24,30	0,145	0,553	0,103	0,724	87,54 : 12,46	81,92
7	5	0	8,10	0,007	0,310	0,005	0,406	98,79 : 1,21	98,24
8	5	0	16,20	0,016	0,733	0,012	0,960	98,77 : 1,23	98,22
9	5	0	24,30	0,028	0,823	0,020	1,077	98,18 : 1,82	97,63

On voit donc que, en traitant le chromate de plomb par environ le double de son poids d'acide nitrique, on obtient une solution d'acide chromique ne contenant que 2 pour 100 à peu près de nitrate de plomb.

L'acide nitrique décompose donc le chromate de plomb en acide chromique et nitrate de plomb qui se précipite à l'ébullition en présence de l'excès d'acide nitrique.

Mais, si à la masse de nitrate précipité et d'acide chromique à peu près pur on vient à ajouter de l'eau, aussitôt une action inverse se produit et tout le chromate de plomb est précipité. C'est probablement là ce qui a induit Vauquelin en erreur.

Ce mode d'action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb m'a permis d'effectuer rapidement et avec une approximation généralement suffisante le dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb du commerce.

MÉTHODE RAPIDE POUR RECONNAITRE ET DOSER LE SULFATE DE PLOMB CONTENU DANS LES CHROMATES DE PLOMB DU COMMERCE.

Le chromate de plomb se prépare, comme on le sait, par deux procédés, soit en précipitant le chromate jaune de potasse par l'acétate de plomb, soit, comme l'a indiqué Liebig, en faisant agir à chaud ou à froid le chromate jaune de potasse sur le sulfate ou le chlorure de plomb.

Mais les chromates de plomb ainsi préparés renferment toujours une quantité de sulfate de plomb plus ou moins considérable suivant le procédé employé, et qui provient soit du sulfate de potasse contenu dans le chromate de potasse, soit du sulfate de plomb non décomposé, lorsqu'on a recours à la méthode de Liebig.

On conçoit, d'après cela, tout l'intérêt qu'il y aurait, pour l'industrie, à pouvoir déterminer rapidement la quantité de sulfate de plomb contenue dans les chromates de plomb du commerce.

On indique généralement, dans les Traités d'analyse, pour reconnaître la pureté d'un chromate de plomb, de le traiter par une solution de potasse ou de soude caustique, qui doit le dissoudre entièrement s'il est pur.

Ce procédé est très-défectueux, car le sulfate de plomb est entièrement soluble dans la potasse caustique : il ne peut donc servir qu'à indiquer la présence des chromates de chaux ou de baryte, du sulfate de baryte ou de chaux et de la brique pilée, substances qui ne se trouvent que très-rarement dans le jaune de chrome. On peut s'assurer, du reste, comme je l'ai fait moi-même, que des chromates de plomb du commerce, renfermant jusqu'à 30 et 40 pour 100 de sulfate de plomb, sont entièrement solubles à froid dans la potasse caustique.

On a aussi conseillé, pour reconnaître la pureté d'un chromate de plomb, de le traiter par les acides nitrique et chlorhydrique bouillants, qui doivent le dissoudre s'il est pur.

Or on vient de voir, dans ce Mémoire, que l'acide nitrique, s'il est étendu, ne dissout que très-faiblement le chromate de plomb, et que, lorsqu'il est concentré, il le décompose en acide chromique et nitrate de plomb qui se précipite. Si l'on vient ensuite à ajouter de l'eau à la masse, il se reforme immédiatement du chromate de plomb; l'acide nitrique ne peut donc pas être employé pour reconnaître la pureté du chromate de plomb.

L'acide chlorhydrique fumant, employé en quantité suffisante, dissout à l'ébullition le chromate de plomb; mais il dissout aussi le sulfate du même métal, et je me suis assuré que des chromates de plomb renfermant 30 et 40 pour 100 de sulfate de plomb s'y dissolvaient complétement. Ce procédé ne peut pas non plus servir à reconnaître la pureté d'un chromate de plomb.

On indique aussi pour faire l'analyse du chromate de plomb de le traiter par l'acide chlorhydrique et l'alcool,

afin de le transformer en chlorure de plomb et chlorure de chrome. Cette méthode est très-exacte, mais elle a le grave inconvénient d'être longue, et surtout d'exiger une analyse complète, car on ne peut déduire du poids de chlorure de plomb trouvé la quantité d'oxyde de plomb contenue dans le chromate; il faut ensuite faire l'analyse de ce chlorure pour s'assurer qu'il ne renferme pas de matières étrangères.

Enfin on recommande encore, pour analyser un chromate de plomb, de le traiter par l'acide chlorhydrique bouillant et de faire un titrage chlorométrique. Ce procédé donne l'acide chromique très-rapidement et avec une grande exactitude, mais il exige un dosage complet pour apprécier le sulfate de plomb.

J'arrive rapidement et directement à constater la présence du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb en les réduisant par l'alcool et l'acide nitrique.

J'ai été mis sur la voie de ce procédé expéditif par une réaction indiquée par Vauquelin dans son premier Mémoire sur le chrome. « La dissolution, dit-il dans ce Mémoire, de la combinaison de la potasse avec l'acide du plomb rouge, traitée dans un verre par l'acide nitrique et l'alcool, devient verte (1). » Ceci montre qu'il y a réduction du chromate de potasse.

Pour savoir si la réduction du chromate était complète, j'ai traité du chromate de plomb pur à l'ébullition par de l'acide nitrique étendu et de l'alcool. Lorsque la réaction, violente d'abord, se fut calmée, tout entra immédiatement en dissolution en chauffant légèrement et ajoutant un peu d'eau. Par cette méthode, la réduction du chromate de plomb se fait avec autant de facilité que celle du chromate de potasse; elle ne demande que quelques minutes. On peut alors séparer par les procédés ordinaires le chrome du plomb qui se trouve dans la liqueur à l'état de nitrate.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXV, p. 21.

En traitant de la même manière un chromate de plomb entièrement soluble dans la potasse caustique, et qui renfermait environ 30 pour 100 de sulfate de plomb, j'ai vu ce sel, après la réduction, se rassembler immédiatement sous forme de précipité. Voici comment il convient d'opérer :

On chauffe légèrement dans un ballon assez grand

1	partie	de chromate de plomb,
2 à 3	»	d'acide nitrique de densité 1,40,
1 à 2	»	d'eau distillée,
$\frac{1}{4}$	»	d'alcool.

Dès que la réaction commence, on doit diminuer beaucoup le feu ; lorsqu'elle s'est calmée, on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient disparu, ce qui indique que l'alcool employé en excès a été chassé. Dans le ballon se trouve un liquide souvent violet, mélange de nitrate de plomb et de nitrate de chrome, et un précipité blanc de nitrate de plomb, qui peut renfermer du sulfate du même métal. On ajoute de l'eau, on porte à l'ébullition ; s'il n'y a pas de sulfate de plomb, tout se dissout immédiatement ; dans le cas contraire, le sulfate de plomb reste insoluble. Si le précipité conservait encore une couleur jaune, il faudrait ajouter de l'alcool et faire bouillir de nouveau. On évapore ensuite à sec, pour chasser l'acide nitrique et les produits d'oxydation de l'alcool, en ayant soin de ne pas trop chauffer pour ne pas décomposer le nitrate de chrome. En reprenant par l'eau, on obtient immédiatement le sulfate de plomb contenu dans le chromate, avec une approximation qui est ordinairement suffisante pour les besoins de l'industrie. En tout cas, l'analyse complète du chromate de plomb devient alors des plus faciles, si l'on juge nécessaire de l'effectuer.

Le procédé qui vient d'être décrit a été soumis aux vérifications suivantes : en opérant à plusieurs reprises sur

10 centimètres cubes d'une solution contenant $1^{gr},069$ de nitrate de plomb et sur 20 centimètres cubes d'une liqueur de bichromate de potasse renfermant $1^{gr},110$ d'acide chromique (CrO^3), j'ai trouvé, après réduction comme ci-dessus et en dosant le plomb à l'état de sulfate de plomb et le chrome à l'état de sesquioxyde de chrome, par l'ammoniaque, les résultats suivants :

	NUMÉRO D'ORDRE DES EXPÉRIENCES.			MOYENNE.	RÉSULTAT calculé.	DIFFÉRENCE
	N° 1.	N° 2.	N° 3.			
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Sulfate de plomb.......	0,975	0,982	0,976	0,977	0,979	0,002
Sesquioxyde de chrome..	0,851	0,846	0,843	0,846	0,847	0,001

On voit donc que l'analyse des chromates de plomb se fait par cette méthode avec une très-grande exactitude.

Un chromate de plomb du commerce, entièrement soluble dans la potasse caustique, fut ensuite traité de la même manière ; après évaporation presque à sec, j'ai obtenu après filtration :

	Expériences	
	n° 1	n° 2
Sulfate de plomb................	29,10	29,86

Mais comme le sulfate de plomb est un peu soluble dans l'eau, j'ai effectué l'analyse complète du chromate de plomb pour apprécier l'erreur commise. Pour cela, dans les deux liqueurs précédentes, d'où le sulfate de plomb avait été séparé par le filtre et qui renferment du nitrate de chrome, du nitrate de plomb et un peu de sulfate de plomb dissous, j'ajoutai de l'acide sulfurique en excès et j'ai obtenu, à l'état de sulfate de plomb, tout le plomb qui était contenu dans la liqueur ; puis, après avoir de nouveau évaporé presque à sec pour chasser les dernières traces d'acide acétique produites pendant la réduction, j'ai pré-

cipité l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Il est nécessaire de chasser l'acide acétique, car il empêche, comme on le sait, la précipitation complète des sels de chrome par l'ammoniaque.

En opérant de cette manière, j'ai obtenu :

	Liquide n° 1	Liquide n° 2
Sulfate de plomb.........	64,07	63,52
Sesquioxyde de chrome....	15,12	15,00

d'où l'on déduit :

Oxyde de plomb..........	46,08	45,68
Acide chromique.........	19,80	19,65

Or l'acide chromique trouvé exigerait, dans le premier cas, 43,92 d'oxyde de plomb et, dans le second, 43,59 pour former du chromate de plomb; ce qui correspond pour le premier liquide à un excès de 2,16 d'oxyde de plomb et pour le second à un excès de 2,09. Cet excès d'oxyde de plomb provient du sulfate de plomb qui s'est dissous dans le dosage approximatif du sulfate de plomb contenu dans le chromate. En transformant par le calcul cet excès d'oxyde de plomb en sulfate et l'ajoutant au sulfate de plomb trouvé primitivement, la composition du chromate analysé devient

	Expériences	
	n° 1	n° 2
Sulfate de plomb................	32,02	32,69
Oxyde de plomb..................	43,92	43,59
Acide chromique.................	19,80	19,65
	95,74	95,93

Pour justifier cette méthode de calcul, j'ai dosé l'acide sulfurique contenu dans ce chromate, en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec du carbonate de soude et dosant dans la liqueur filtrée l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. J'ai trouvé que 1 gramme de ce chromate four-

nit $0^{gr},248$ de sulfate de baryte, correspondant à $0^{gr},3225$ de sulfate de plomb, soit 32,25 pour 100; or on a obtenu pour le sulfate de plomb 32,02 et 32,69, dont la moyenne 32,35 ne diffère de 32,25 que de 0,10 pour 100.

Cette méthode de réduction du chromate de plomb par l'alcool et l'acide nitrique permet donc d'obtenir immédiatement à 2 pour 100 près environ, et sans être obligé de faire l'analyse complète du chromate, le sulfate de plomb contenu dans un chromate de plomb du commerce; de plus, en opérant la réduction de cette manière, l'analyse complète du chromate se fait plus facilement qu'en réduisant le chromate de plomb par l'alcool et l'acide chlorhydrique.

La même méthode de réduction s'applique à tous les chromates.

SUR LA RÉPARTITION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Cinquième Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 7 mai 1873.

Je me propose de soumettre à l'Académie la suite de mes études sur le rôle des alcalis, la potasse et la soude, dans la production des végétaux (1). J'ai montré, dans des Communications antérieures, dont la première remonte à l'année 1867, que, contrairement aux déductions qu'on peut tirer de l'analyse des cendres fournies par un grand nombre de plantes cultivées, ces cendres, riches en potasse, sont exemptes de soude. L'absence de cet alcali ne peut être attribuée à l'absence des sels de soude, notamment du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 431; t. XVIII, p. 431; t. XXIII, p. 406.

sel marin, dans le sol et dans les engrais; car, à côté de ces plantes, il s'en développe d'autres qui renferment de la soude en notable quantité.

Ces faits, à la vérité, ont été d'abord contestés. On a objecté que, si certaines plantes cultivées ne contiennent pas de soude, il en est autrement pour ces mêmes plantes lorsqu'elles végètent dans les terrains salés, situés à proximité de la mer. Je crois avoir établi que le sel qu'on a trouvé dans les cendres de ces plantes vient, non du terrain, mais de l'air qui les environne; il se fixe à la surface de la plante, par suite d'un transport purement mécanique. Les terrains conquis sur la mer, comme les polders de la baie de Bourgneuf, ne deviennent eux-mêmes propres à la culture qu'autant qu'ils ont été préalablement dessalés par l'eau pluviale; de sorte que, à partir du moment où la récolte devient productive, ils ne contiennent pas plus de sels de soude que les terres arables situées à une grande distance de la mer.

Une autre objection m'a été faite : quelques chimistes ont pensé que, si la soude fait défaut dans les produits que j'ai étudiés, ce résultat doit être attribué à la volatilisation du sel marin pendant l'incinération des plantes.

Je croyais avoir déjà répondu à cette critique; j'ai insisté maintes fois sur la nécessité de pratiquer cette incinération à une température aussi basse que possible, sauf à obtenir des cendres noires ou grises, contenant, par conséquent, une certaine quantité de charbon non brûlé; néanmoins, comme c'est là une question de mesure et comme il est parfaitement exact qu'en chauffant fortement des cendres on peut en chasser complétement les chlorures qu'elles renferment, je demande la permission d'indiquer ici le résultat d'une expérience synthétique, ayant pour objet de fixer la part d'erreur qu'on peut attribuer à cette disparition des chlorures alcalins.

On a mouillé avec de l'eau contenant $0^{gr},1$ de sel ma-

rin 10 grammes de feuilles de mûrier séchées à l'air, et on les a incinérées après nouvelle dessiccation; leur cendre, lessivée, traitée par l'acide azotique et l'azotate d'argent, a fourni $0^{gr},260$ de chlorure d'argent.

D'autre part, on a déterminé le chlore préexistant sous forme de chlorure de potassium dans 10 grammes des mêmes feuilles; on a obtenu $0^{gr},013$ de chlorure d'argent, qu'on a soustraits du poids indiqué ci-dessus. Or $0^{gr},247$ de chlorure d'argent équivalent à $0^{gr},100$ de sel marin; ils représentent par conséquent exactement le poids du sel marin que j'avais ajouté aux feuilles.

Beaucoup d'autres expériences, instituées dans le même but, ont donné les mêmes résultats.

Les expériences que j'ai maintenant à faire connaître à l'Académie ont pour objet de résoudre cette question : une plante arrosée périodiquement, pendant tout le temps nécessaire à son développement, avec de l'eau tenant en dissolution du sel marin ou de l'azotate de soude, absorbe-t-elle une certaine quantité de soude et emprunte-t-elle au sol d'autres éléments que des plantes de la même espèce, cultivées dans des conditions identiques, arrosées les unes avec de l'eau ordinaire, les autres avec des solutions renfermant des sels de potasse ou de magnésie?

Pour résoudre cette question, on a semé au mois de juillet dernier un nombre égal de haricots dans douze pots à fleurs en terre poreuse, d'assez grande dimension. La capacité de ces vases était de 13 à 15 litres; ils contenaient 20 à 23 kilogrammes de terre. Celle-ci avait été rendue homogène autant que possible par le pelletage. Une analyse sommaire faite sur cette terre préalablement desséchée lui assigne la composition suivante :

Matières organiques	8,2
Carbonates de chaux et de magnésie	11,6
Argile	20,0
Sable	60,2
	100,0

La terre contenait en outre, en quantités convenables, les éléments fertilisants, la potasse, l'acide phosphorique, l'oxyde de fer, etc., qu'on rencontre dans une terre de jardin de qualité ordinaire.

Chaque expérience a été faite en double; les pots numérotés 1 et 2 ont reçu chacun 10 litres d'eau de Seine; n°s 3 et 4, 5 litres de la même eau contenant 1 gramme de sel marin par litre et plus tard 5 autres litres contenant 2 grammes; n°s 5 et 6, 15 grammes de chlorure de potassium; n°s 7 et 8, 15 grammes d'azotate de soude; n°s 9 et 10, 15 grammes d'azotate de potasse; n°s 11 et 12, 15 grammes de sulfate de magnésie et d'ammoniaque, ces divers sels étant dissous dans les quantités d'eau indiquées ci-dessus.

Dès le début, il a été facile de constater l'effet pernicieux du sel marin sur la végétation, alors même qu'on l'emploie à très-faible dose : les plants soumis à son action étaient beaucoup plus chétifs que les autres; les feuilles étaient jaunes et contrastaient avec la coloration d'un vert foncé des autres lots; la floraison s'est accomplie tardivement et une des tiges a péri. Après la récolte, chaque lot (tiges, feuilles et graines) pesait 75 à 100 grammes après dessiccation; le poids de celui qui avait reçu le chlorure de sodium n'était que de 55 grammes ([1]).

Après la levée des graines, on a conservé dans chaque pot quatre tiges. Les pots étaient placés les uns à la suite des autres, en plein air, sans abri, reposant sur une longue planche en bois. A partir du 28 juillet jusqu'au 14 septembre, ils ont été arrosés simultanément avec la même quantité d'eau, soit pure, soit tenant en dissolution les diverses substances salines à des doses déterminées; les arrosages étaient plus ou moins rapprochés selon les be-

---

([1]) Dans une autre série d'expériences, des haricots arrosés avec de l'eau contenant 1 millième de sel marin n'ont pas germé, même après le remplacement de l'eau salée par de l'eau ordinaire.

soins de la plante, en raison de la sécheresse ou de la pluie. Du 28 juillet au 23 août, chaque lot a reçu cinq fois 1 litre d'eau contenant 1 gramme du sel employé; puis, à partir de cette époque, les plantes étant assez vigoureuses pour supporter sans inconvénient des doses plus fortes, on a employé 2 grammes du même sel pour la même quantité d'eau (soit de l'eau contenant deux millièmes) pour les cinq derniers arrosages. Le 14 septembre, les graines étant mûres, on a mis fin à l'expérience.

Après la dessiccation de chacun des lots à l'air et à l'étuve, l'incinération en a été faite à une température très-ménagée. Le poids des cendres a varié entre 10 et 14 pour 100 de matière sèche.

En les lessivant, on a séparé les produits solubles d'avec les produits insolubles, qui sont, comme on le sait, la silice, les carbonates et les phosphates de chaux et de magnésie, les oxydes de fer et de manganèse et le charbon non brûlé. La lessive étant évaporée, on obtient le *salin* qui contient les sels de potasse, quelquefois aussi les sels de soude, sous forme de carbonates, de sulfates et de chlorures.

Le tableau qui suit donne la composition de ces cendres :

Composition des cendres des haricots arrosés avec diverses dissolutions salines.

	Nos 1 et 2. Eau (de Seine) sans addition.	Nos 3 et 4. Chlorure de sodium.	Nos 5 et 6. Chlorure de potassium.	Nos 7 et 8. Azotate de soude.	Nos 9 et 10. Azotate de potasse.	Nos 11 et 12. Sulfate de magnésie et d'ammoniaq.
Silice	7,2	15,2	13,6	10,4	12,1	13,0
Chaux	29,6	26,5	22,7	21,8	18,5	24,9
Phosphate de magnésie	11,2	9,5	8,5	9,2	8,2	11,2
Magnésie	2,0	2,4	1,6	1,5	0,9	2,0
Acide carbonique	9,0	6,1	11,8	17,1	17,8	6,9
Matières insolubles	59,0	59,7	58,2	60,0	57,5	58,0
Carbonate de potasse	33,0	6,6	4,5	28,3	28,2	23,8
Chlorure de potassium	0,6	26,5	27,2	3,4	4,7	4,7
Sulfate de potasse	7,4	7,2	10,1	8,3	9,6	13,5
Matières solubles	41,0	40,3	41,8	40,0	42,5	42,0

En comparant les nombres fournis par ces analyses, on voit que le rapport qui existe entre les produits solubles et le résidu non soluble a peu varié; il est compris entre 40 et 42,5 de salin contenu dans 100 de cendres.

La même remarque peut être faite à l'égard des diverses substances qui composent le produit que l'eau ne dissout pas; les différences ne sont pas assez marquées pour qu'il soit permis d'en tirer quelque déduction sur l'influence que les divers sels employés ont exercée sur la nature et sur la quantité des produits conservés par la plante; d'ailleurs, pour faire utilement cette comparaison, il eût fallu incinérer séparément chacune des parties du végétal, les cendres des graines comparées aux cendres des tiges ou des feuilles présentant des différences bien autrement considérables que celles qui sont indiquées dans ce tableau. Ce n'était pas le but que je me proposais d'atteindre dans cette recherche.

Il convient néanmoins de constater que l'emploi du sulfate de magnésie ammoniacal n'a pas déterminé l'absorption d'une proportion de magnésie plus considérable que celle qui se rencontre dans les autres lots : celui qui n'a reçu que de l'eau pure en renferme exactement la même proportion [1].

---

[1] Le phosphate de magnésie ($2MgO, PhO^5$) provient de la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien que l'on sépare au moyen de l'ammoniaque, après que la silice et la chaux ont été dosées par les méthodes ordinaires; la magnésie qui reste dans la liqueur ammoniacale, à la suite de la séparation par le filtre du sel magnésien, est obtenue par l'addition du phosphate de soude. Il est digne de remarque que, dans ces plantes, l'acide phosphorique se trouve à très-peu près dans les mêmes rapports que dans le phosphate ammoniaco-magnésien; ce résultat vient à l'appui de l'opinion de M. Boussingault sur le rôle que ce dernier sel exerce sur le développement des végétaux. Les oxydes de fer et de manganèse que ces cendres ne renferment qu'en très-petite quantité n'ont pas été dosés séparément : ils sont précipités avec le phosphate de magnésie ammoniacal; ce qui explique peut-être l'excès de magnésie par rapport à l'acide phosphorique que ces analyses ont fourni.

L'étude des produits solubles présente, au contraire, un grand intérêt. J'avais à y rechercher la soude introduite dans le sol sous forme de chlorure ou d'azotate, en quantité relativement considérable, à peu près égale au poids total des matières minérales que les plantes avaient absorbées; en raison de la surface des pots, la dose de ces sels ajoutée à la terre ne représente pas moins d'environ 3000 kilogrammes à l'hectare. A aucun moment les radicelles de la plante n'ont pu être soustraites, par la pluie ou par l'arrosage, au contact de ces dissolutions qui s'accumulaient dans le sol au fur et à mesure des progrès de la végétation. Cependant on voit, en jetant les yeux sur ce tableau, que le sel marin, l'azotate de soude ont été absolument délaissés par les plantes; *aucune des cendres ne renferme de la soude.*

Ce résultat m'a tellement surpris, que j'ai d'abord hésité à le publier, bien que les conditions dans lesquelles il a été obtenu fussent de nature à m'inspirer quelque confiance : toutes les opérations, le dosage des dissolutions, leur emploi, la récolte, l'incinération, l'analyse des cendres, sont le produit d'un travail exclusivement personnel. En supposant que je me sois trompé en étiquetant les plantes ou leurs cendres, les conclusions resteraient les mêmes; dans ces expériences, qui ont été faites en double, toutes les cendres ont été analysées et la soude ne s'est rencontrée dans aucune d'elles.

Ainsi une plante qu'on arrose pendant quarante-cinq jours avec des dissolutions de sel marin ou d'azotate de soude emprunte au terrain dans lequel elle se développe les sels de potasse qu'elle y rencontre; elle y laisse la soude qu'on a mise à sa disposition. En comparant l'analyse des salins fournis par les différents lots, on serait porté à admettre, en ce qui concerne les cendres des plantes soumises au régime de l'azotate de soude, que ce sel est resté intact et sans emploi dans le sol, puisque ces cendres ont la même

composition que celles qui ont été fournies par les autres plants; mais cette supposition ne saurait être admise : on ne peut contester les propriétés fertilisantes de ce sel, qui n'agit, par conséquent, que par l'acide qu'il renferme, et qui probablement se combine, par double décomposition, avec une autre base, la potasse ou la chaux.

Cette double décomposition est rendue évidente par la nature du salin fourni par les plantes arrosées avec le chlorure de sodium; car, si ce dernier métal ne s'y trouve pas, le chlore s'y rencontre, par contre, en très-grande proportion. En effet, ce salin ne renferme pas moins de 65,7 pour 100 de chlorure de potassium. Cette quantité est sensiblement la même pour les plantes arrosées avec ce dernier sel; les autres n'en contiennent que des quantités beaucoup plus faibles : 1,4 pour 100 pour celles qui n'ont reçu que de l'eau et 11 pour 100 environ pour les autres.

Il convient, en outre, de faire remarquer que l'addition des sels de potasse pour les lots 5-6 et 9-10 n'a pas augmenté sensiblement la proportion de cet alcali dans les cendres : pour les plantes, comme pour les animaux, la faculté d'assimilation se trouve probablement resserrée dans des limites très-étroites. Aux unes comme aux autres on ne fait pas absorber au delà de ce qui est nécessaire à leur existence et à leur développement. Ainsi, dans ces expériences, le terrain étant suffisamment pourvu de la potasse, de la chaux, de la magnésie, des acides phosphorique et sulfurique, du fer, du manganèse, de la silice nécessaires à la végétation, les plantes n'ont rien emprunté aux dissolutions. Si le chlore, qui se trouve en quantité si considérable dans les plantes arrosées avec les chlorures alcalins, fait exception, ce résultat peut provenir de ce que ce terrain n'en contenait pas au début de l'expérience une quantité qui fût en rapport avec le pouvoir absorbant de la plante. Aussi, contrairement aux conséquences qu'on peut

tirer d'un très-grand nombre d'analyses plus ou moins bien exécutées, je suis disposé à admettre que, si les engrais ont la faculté d'accroître, au point de vue du poids de la récolte, la production agricole, ils modifient bien peu la nature et la quantité des produits minéraux qui s'accumulent dans la plante considérée comme individu. Les opinions de M. Chevreul sur les engrais complémentaires sont conformes à cette manière de voir, avec cette réserve toutefois que, pour la plupart des plantes cultivées, la soude doit être retranchée désormais de la liste de ces engrais.

Pour compléter l'exposé des résultats que je viens de communiquer à l'Académie, je dois faire connaître les méthodes que j'ai suivies pour les obtenir : dans les études de ce genre, il convient que chacun puisse apprécier les garanties d'exactitude que peuvent offrir les procédés d'analyse dont on a fait usage.

On sait qu'il n'y a aucune relation à chercher entre la nature d'une cendre et l'état dans lequel les éléments minéraux qui la constituent se trouvaient originairement dans la plante vivante. Il en est de même, une fois l'incinération de la plante effectuée, des différents produits qu'on en retire; ainsi le traitement des cendres par l'eau donne lieu à des doubles décompositions desquelles il résulte que les corps qu'on sépare successivement sont, même dans la cendre, engagés dans des combinaisons fort différentes de celles dont on sépare les éléments.

Pour rechercher la soude, la partie soluble des cendres, après addition d'eau de baryte en excès, est soumise à un traitement que j'ai décrit précédemment avec détail, ou bien le salin est transformé en sulfate; on ajoute à la dissolution de l'acétate de baryte. La liqueur, après séparation par le filtre du sulfate de baryte, est évaporée à siccité et le résidu est chauffé au rouge naissant; on le reprend par l'eau, qui ne dissout que les carbonates alcalins : ceux-ci sont transformés en chlorures.

Le produit qui provient du traitement, par l'un ou par l'autre de ces procédés, du salin fourni par les plantes soumises à l'action du sel marin ou de l'azotate de soude, a été analysé de la manière suivante : on ajoute à la dissolution d'un poids connu du chlorure ou des chlorures à analyser un léger excès de chlorure de platine; le mélange, contenu dans une petite capsule de porcelaine, est évaporé à siccité au bain-marie. On le délaye dans de l'alcool absolu contenant environ le cinquième de son volume d'éther; après un repos de douze heures, on décante la liqueur qui surnage; celle-ci est absolument limpide; on lave à plusieurs reprises, *par décantation*, avec le même liquide alcoolique, le chlorure double de platine et de potassium; après dessiccation, on pèse ce sel dans la capsule; comme il est très-dense, il se prête très-bien à ces lavages [1].

En traitant ainsi le salin des plantes arrosées avec le sel marin, j'ai obtenu les résultats suivants :

0gr,235 de chlorure ont donné 0gr,765 de sel de platine, contenant 0gr,2336 de chlorure de potassium. C'est, à moins de 2 milligrammes près, la quantité de matière employée : cette matière est donc du chlorure de potassium pur.

Pour le salin des plantes soumises à l'action de l'azotate de soude, on a pris 0gr,350 de chlorure et l'on a obtenu 1gr,138 de sel de platine, qui représentent 0gr,3475 de chlo-

---

[1] Les liqueurs décantées contiennent le chlorure de sodium mélangé avec le chlorure de platine employé en excès; le résidu qu'elles fournissent par l'évaporation étant légèrement calciné permet d'obtenir le chlorure de sodium dans les salins qui renferment ce dernier sel.

Lorsque le chlorure de potassium est pur, on obtient exactement le poids de ce corps sous forme de chloroplatinate.

Voici une expérience synthétique qui montre le degré d'approximation que donne ce procédé : on a pris 0gr,300 de chlorure de potassium et 0gr,062 de sel marin; on a obtenu 0gr,967 de chloroplatinate de potasse, qui contiennent 0gr,295 de chlorure de potassium.

rure de potassium. La conclusion à tirer de cette analyse est la même que pour celle qui précède : c'est du chlorure de potassium pur.

Mais comment ces résultats doivent-ils être interprétés? Quels sont les phénomènes qui se produisent quand une plante, arrosée avec le sel marin, retient le chlore, tandis que la soude n'est pas absorbée? La question est complexe et les éléments pour la résoudre sont encore insuffisants; ce n'est donc qu'avec beaucoup de réserve qu'on peut hasarder quelques hypothèses.

Au point de vue purement chimique, il faudrait d'abord savoir dans quel état se trouvent les différents éléments solubles qu'on met en contact avec un liquide qui les dissout : ainsi de l'eau salée rencontre dans la terre des sels solubles de potasse, de chaux, de magnésie, avec lesquels elle se trouve mélangée, et qui donnent lieu à des décompositions dont la constatation par des procédés directs nous échappe absolument; néanmoins, dans l'expérience faite avec le chlorure de sodium, il est permis de supposer qu'en présence du sulfate de chaux il se fait du sulfate de soude que la plante délaisse et du chlorure de calcium qu'elle absorbe. Rien ne prouve, jusqu'à présent, que le chlorure de calcium ne joue pas un rôle utile dans la production végétale, au moins dans les conditions exceptionnelles que présente un terrain riche en sel marin et néanmoins propre à fournir des récoltes. Je dois rappeler d'ailleurs que l'existence du chlorure de calcium dans les sols salés et calcaires a été démontrée récemment d'une manière très-nette par M. Schlœsing, dans des expériences instituées dans une direction toute différente ([1]).

Cette manière d'expliquer les faits observés ne repose que sur des faits purement chimiques : peut-être convien-

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1326.

drait-il de faire intervenir d'autres éléments, notamment la décomposition possible du calcaire sous l'influence simultanée du sel marin, de l'acide carbonique et des radicelles de la plante.

Pour aborder plus utilement ces questions, il conviendrait d'étudier le développement de végétaux issus de la même graine dans des terrains d'une composition connue, ces végétaux étant mis en présence, dans des conditions étroitement circonscrites, de substances minérales bien dosées. La répartition de ces matières dans les différentes parties de la plante serait suivie par les procédés de l'analyse chimique la plus délicate. J'estime que, sans l'emploi de ces procédés, toute recherche de ce genre serait désormais stérile.

Un tel programme peut se formuler en quelques mots ; mais, si simple qu'il paraisse, il faut beaucoup de temps pour en exécuter une faible partie. Aussi doit-on désirer que des chimistes expérimentés entrent dans cette voie, qui les conduira sans nul doute à d'importants résultats, au double point de vue de la Physiologie végétale et de la production agricole.

SYNTHÈSES D'AMINES AROMATIQUES PAR DÉPLACEMENT D'ATOMES DANS LA MOLÉCULE;

PAR M. A.-W. HOFMANN [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Le sujet de ce Mémoire a déjà été indiqué sommairement dans un précédent article [2]. A l'occasion de recherches concernant l'action de l'alcool méthylique sur l'aniline à une température élevée et sous pression, l'auteur a

---

[1] *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 704; août 1872.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 143.

été conduit à étudier l'action de la chaleur sur l'iodure d'un ammonium quaternaire, le triméthylphénylammonium

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az\,I.$$

Il a constaté que, sous l'influence d'une température élevée et d'une forte pression, les groupes méthyliques substitués dans cette base à l'hydrogène de l'ammoniaque se déplacent en quelque sorte dans l'intérieur de la molécule et viennent se substituer à l'hydrogène du groupe phényle, lequel hydrogène prend leur place dans la molécule ammoniacale.

Si l'on fait abstraction des produits secondaires, trois nouveaux sels prennent successivement naissance dans cette réaction, par suite de la migration d'atomes dont il s'agit.

L'iodure de la base quaternaire se convertit d'abord en iodhydrate d'une base tertiaire, la diméthyltoluidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az\,I = \left.\begin{matrix} C^6H^4(CH^3) \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az, HI.$$

L'iodhydrate de diméthyltoluidine se convertit ensuite en iodhydrate de méthylxylidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4(CH^3) \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az, HI = \left.\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)^2 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az, HI.$$

Enfin l'iodhydrate de méthylxylidine se transforme en iodhydrate de cumidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)^2 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az, HI = \left.\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az, HI.$$

Suivant la durée de la réaction, les trois groupes mé-

thyliques de l'iodure quaternaire émigrent donc successivement dans le groupe phénylique lui-même ; l'action de la chaleur fournit ainsi un moyen simple de passer du groupe phénylique aux groupes toluidique, xylidique, cumidique.

Pour préparer sur une grande échelle l'iodure de triméthylphénylammonium, M. Hofmann fait réagir l'iodure de méthyle sur la diméthylaniline.

L'iodure de la base quaternaire se forme immédiatement et peut être chauffé dans le tube même où il a pris naissance.

La diméthylaniline employée dans ces expériences avait été préparée par des procédés industriels. Purifiée par plusieurs rectifications, elle présentait un point d'ébullition situé à 192 degrés, et une densité de 0,9553. Elle se solidifiait à $+0^{\circ},5$.

L'iodure de la base quaternaire supporte une température de 200 degrés sans éprouver une décomposition bien sensible ; par le refroidissement, la plus grande partie du produit cristallise sans altération ; mais, lorsqu'on expose la combinaison pendant un jour à une température de 220 à 230 degrés, elle change d'aspect, et forme, après le refroidissement, une masse peu colorée, d'une consistance de miel. Que l'on porte maintenant la matière ainsi transformée à la température de fusion du plomb (335 degrés), elle va éprouver un nouveau changement : par le refroidissement, le contenu des tubes se prend en une masse brune formée de longs cristaux radiés. Lorsqu'on ouvre les tubes, il s'en échappe un gaz non inflammable. Les produits formés dans ces réactions, à une température moyenne, sont des amines tertiaires ou secondaires ; ceux qui prennent naissance à une température élevée sont des amines primaires.

Étude des amines formées à une température moyennement élevée.

Lorsqu'on traite par la potasse caustique les iodures formés de 220 à 230 degrés, les bases se séparent sous

forme d'une couche oléagineuse; on les distille dans un courant de vapeur d'eau. Ainsi purifiées, elles sont incolores, et passent à la distillation entre 200 et 280 degrés. Par des distillations fractionnées, on parvient à en séparer un certain nombre de corps, savoir : 1° plusieurs diméthyltoluidines isomériques; 2° de la méthylxylidine mélangée à une petite quantité de diméthylxylidine.

Diméthyltoluidines. — Soumis à une distillation fractionnée, le mélange, dont le point d'ébullition est compris d'abord entre 200 et 280 degrés, fournit en premier lieu un produit à point d'ébullition inférieur, bouillant à 186 degrés, et qui présente une densité de 0,9324. C'est une base tertiaire, une toluidine diméthylée. Elle se dissout facilement dans les acides en formant des sels difficilement cristallisables. Elle se combine à 100 degrés avec l'iodure de méthyle, en formant un iodure quaternaire.

Cette première base ayant été retirée du mélange, le reste a été soumis de nouveau à la distillation fractionnée. La diméthyltoluidine qu'on vient de décrire abondait dans le liquide passant entre 187 et 195 degrés. Les liquides distillant entre 195 et 220 degrés étaient un mélange et contenaient d'autres produits qu'il a été impossible d'isoler par voie de distillation fractionnée. On a séparé ces produits en cinq ou six fractions différentes, qui ont été soumises séparément à l'action de l'iodure de méthyle. Il s'est formé dans tous les cas, indépendamment de produits accessoires, un iodure quaternaire, le même pour toutes les portions, et possédant la composition d'un iodure de triméthyltoluylammonium

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^4(CH^3) \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{array}\right\} Az, I.$$

Il en résulte que le mélange de bases bouillant de 195 à 220 degrés, et qui avait été soumis à l'action de l'iodure

de méthyle, renfermait une toluidine diméthylée qu'on ne devait pas supposer identique, mais seulement isomérique avec celle qui bout à 186 degrés. Cette supposition a été vérifiée par l'expérience. Tous les échantillons de cet iodure ayant été réunis, on les a transformés, au moyen de l'oxyde d'argent et de l'eau, dans l'hydrate correspondant, et celui-ci a été décomposé par la distillation. Il a donné une diméthyltoluidine bouillant à 205 degrés, et donnant un sel de platine plus soluble que celui de la base bouillant à 186 degrés.

On a donc constaté la formation de deux diméthyltoluidines isomériques dans l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphénylammonium, et, comme on connaît aujourd'hui trois toluidines isomériques, on pouvait se demander à quelle toluidine correspondent respectivement l'une et l'autre de ces diméthyltoluidines. Pour répondre à cette question, on a jugé opportun de préparer artificiellement une diméthyltoluidine en partant d'une des toluidines connues, et l'on a choisi la toluidine solide. Cette base ayant été convertie en iodure et puis en hydrate de triméthyltoluylammonium, on a soumis ce dernier à la distillation, et l'on a ainsi obtenu une diméthyltoluidine qui, chose curieuse, ne coïncidait avec aucune des diméthyltoluidines précédemment décrites, car son point d'ébullition était situé à 210 degrés. Il semble donc résulter de ces expériences qu'il existe trois diméthyltoluidines isomériques, et que ni l'une ni l'autre des diméthyltoluidines formées dans la réaction précédemment décrite ne répond à la toluidine solide. Toutefois l'auteur ajoute qu'avant d'adopter d'une manière définitive cette opinion il serait nécessaire de méthyler directement les deux autres toluidines.

Méthylxylidines. — En faisant réagir l'iodure de méthyle sur le mélange des bases bouillant entre 195 et 220 degrés, on a formé, non-seulement de l'iodure de triméthyltoluylammonium, mais encore de l'iodhydrate de diméthyl-

xylidine, formé sans aucun doute par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthylxylidine contenue dans le mélange des bases. Cet iodhydrate était mélangé à l'iodure quaternaire, mais, lorsqu'on a traité le tout par la potasse caustique, l'iodure quaternaire s'est séparé à l'état solide, et l'iodhydrate s'est décomposé, abandonnant de la diméthylxylidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)^2 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az,$$

qui a pu être isolée et convertie en chloroplatinate.

Cette diméthylxylidine provenait de la méthylxylidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)^2 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

primitivement contenue dans le mélange des bases; mais ce dernier contenait aussi une petite quantité de diméthylxylidine toute formée. Celle-ci ne se combine qu'avec une difficulté extrême avec l'iodure de méthyle, ce qui permet de la retrouver avec l'excès de cet iodure dans le produit de la réaction.

Lorsqu'on ajoute de l'eau, la masse saline se dissout, et les produits insolubles, iodure de méthyle en excès et diméthylxylidine, peuvent être séparés facilement l'un de l'autre.

La diméthylxylidine obtenue présentait une densité de 0,9293, et le point d'ébullition 196 degrés.

On a préparé, d'un autre côté, de la diméthylxylidine en méthylant, à l'aide de l'iodure de méthyle, de la xylidine (point d'ébullition 216 degrés) retirée des huiles provenant de la rectification de l'aniline brute. La diméthylxylidine ainsi obtenue présente le point d'ébullition 203 degrés, et, chose curieuse, se combine beaucoup plus facilement avec l'iodure de méthyle que la diméthylxylidine précédemment décrite. Il y a donc là un cas d'isomérie.

Étude des amines formées à une haute température.

Le produit principal de l'action d'une très-haute température sur l'iodure de triméthylphénylammonium est l'iodhydrate de cumidine. Toutefois il se forme des produits secondaires, comme on devait d'ailleurs s'y attendre dans de telles conditions de température. Lorsqu'on dissout dans l'eau le produit cristallin des tubes, et qu'on distille le liquide acide dans un courant de vapeur d'eau, il passe une huile incolore, formée en grande partie d'hydrocarbures tant liquides que cristallins. Le résidu étant traité par un excès de soude caustique, il se sépare une quantité notable d'amines qu'on fait passer à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Desséché sur de la potasse, ce produit passe entre 225 et 260 degrés; mais, par des rectifications successives, ces points d'ébullition se modifient, les produits les plus volatils passant à 208 degrés et les moins volatils au-dessus de 300 degrés. Toutefois, la masse principale du liquide tend à passer entre 217 et 230 degrés. Tous ces produits sont des amines primaires, ce qu'on reconnaît facilement à l'aide du chlorure de benzoyle. Une quelconque de ces huiles basiques réagit avec vivacité sur ce chlorure en formant des masses cristallines d'où l'eau extrait des chlorhydrates, tandis qu'il reste des combinaisons du benzoyle solubles dans l'alcool et cristallisables. Aucune des bases secondaires ou tertiaires obtenues dans le cours de ces recherches ne se comporte de cette façon avec le chlorure de benzoyle.

On a tenté inutilement de séparer une base à point d'ébullition constant du mélange bouillant entre 217 et 230 degrés. Le mélange tout entier, ainsi que les fractions qu'on peut en isoler par distillation, présentent la composition de la cumidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az.$$

On a préparé des chloroplatinates avec les liquides obtenus par distillation fractionnée, et ces divers échantillons ont tous présenté la composition du chloroplatinate de cumidine; mais la base qu'on a pu en retirer présentait maintenant le point d'ébullition invariable 225 à 227 degrés, de telle sorte que l'on est en droit de supposer que le liquide basique, passant de 217 à 230 degrés, était formé principalement par une seule et même cumidine, dont le point d'ébullition avait été altéré par le mélange d'une petite quantité d'autres bases.

La cumidine obtenue dans ces expériences était incontestablement une base primaire. En la traitant à deux reprises avec l'iodure de méthyle, on a obtenu d'abord de l'iodure de méthylcumidine; la méthylcumidine ainsi obtenue a été convertie ensuite en une base tertiaire, la diméthylcumidine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az,$$

dont le sel de platine a été analysé.

Si la diméthylxylidine, ainsi qu'on l'a fait remarquer plus haut, se combine difficilement avec l'iodure de méthyle, la diméthylcumidine, chose curieuse, se montre tout à fait réfractaire à cette combinaison. Toutefois il existe d'autres diméthylcumidines qui sont capables de se combiner avec l'iodure de méthyle en donnant des iodures quaternaires.

SUR LES ACIDES LACTIQUES ISOMÉRIQUES;

PAR M. J. WISLICENUS [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Occupé depuis plusieurs années de recherches sur les isomères de l'acide lactique, M. Wislicenus se propose de faire connaître, dans une série de Mémoires, les résultats auxquels il est arrivé, et qu'il énonce d'une manière sommaire dans une courte Introduction.

On connaissait deux isomères de l'acide lactique, savoir : l'acide lactique de fermentation et l'acide lactique de la viande, qu'on nommait *sarcolactique* ou *paralactique*.

L'Auteur prouve aujourd'hui que ce dernier corps est un mélange de deux acides isomériques et qu'il est parvenu à séparer l'un de l'autre en mettant à profit l'inégale solubilité de leurs sels de zinc dans l'alcool. L'un d'eux, le plus abondant dans le liquide musculaire, est doué du pouvoir rotatoire; l'autre est dépourvu de cette propriété. Tous deux sont isomériques avec l'acide lactique de fermentation et avec un quatrième acide lactique qui se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur β-iodopropionique.

M. Beilstein [2] avait étudié cette réaction dans l'espoir de convertir l'acide iodé en acide lactique et avait obtenu, en effet, un acide sirupeux, mais formant avec les bases des sels très-différents des lactates connus. Il avait attribué au nouvel acide la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ et l'avait nommé *hydracrylique*, parce qu'il avait observé le dédoublement de cet acide en acide acrylique et en eau sous l'influence de la chaleur :

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 3C^{3}H^{4}O^{2} + 5H^{2}O.$$

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 3, nouvelle série, t. XC; janvier 1873.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 363.

D'après les recherches de M. Wislicenus, l'acide hydracrylique de M. Beilstein ne se forme pas dans la réaction de l'oxyde d'argent sur l'acide β-iodopropionique. L'acide sirupeux qui prend naissance dans cette réaction n'est autre qu'une quatrième modification isomérique de l'acide lactique, caractérisée surtout par son dédoublement en acide acrylique et en eau, et à laquelle M. Wislicenus conserve, en conséquence, le nom d'*acide hydracrylique*. C'est à l'étude de cet acide qu'est consacré le premier des Mémoires que l'auteur se propose de publier sur les acides lactiques [1].

Acide hydracrylique $C^3H^6O^3$. — On a décomposé par un léger excès d'oxyde d'argent, récemment précipité, de l'acide β-iodopropionique préparé par l'action de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique, selon le procédé de M. Beilstein. On a évité l'emploi d'un excès d'oxyde d'argent ainsi qu'une longue ébullition avec cet oxyde. La liqueur filtrée a été décomposée par l'hydrogène sulfuré, puis, le sulfure d'argent ayant été séparé par le filtre, on l'a débarrassée de l'excès d'hydrogène sulfuré par évaporation dans une capsule plate, enfin, neutralisée exactement par la soude. La solution sodique a été additionnée d'un léger excès d'acide, puis évaporée. L'addition d'acide a eu pour but d'éviter la décomposition, par un excès d'alcali, de l'acide tribasique de M. Beilstein, si un tel acide avait pris naissance dans la réaction :

$$C^{12}H^{19}Na^3O^{11} + NaHO = 4C^3H^5NaO^3.$$

---

[1] Nous donnons un extrait étendu de ce Mémoire. Devant renoncer à l'idée d'offrir aux lecteurs des *Annales* un compte rendu détaillé des travaux de Chimie publiés à l'étranger, tâche d'ailleurs bien remplie par le *Bulletin de la Société chimique*, nous nous attacherons désormais à leur faire connaître les découvertes les plus saillantes, ou encore à leur présenter l'analyse des Mémoires pouvant servir de modèle, non-seulement par les résultats obtenus, mais par la méthode et les idées dirigeantes.

A. W.

ı de l'évaporation a été évaporé à siccité au bain-
épuisé par l'alcool à 95 degrés bouillant. La plus
ırtie de la masse saline s'est dissoute, mais l'alcool
ı résidu qui renferme deux sels qui y sont peu so-
un troisième qui y est insoluble. Pour obtenir
uble dans l'alcool à l'état de pureté, le mieux
ser le mélange avec une quantité insuffisante d'al-
aisser cristalliser la solution et d'employer de
es eaux mères pour l'extraction du résidu, jus-
que, par le refroidissement, il ne se forme plus
ôt insignifiant. La description des sels de soude
les ou insolubles sera donnée plus loin (p. 245).
ui s'est déposé par le refroidissement de la solu-
ique a été purifié par de nouvelles cristallisa-
l'*hydracrylate de sodium* $C^3H^5NaO^3$. — Il se
néralement sous forme de cristaux peu définis.
dépose très-lentement d'une solution chaude
il forme des prismes aplatis dont les extrémités
es en biseaux. Le plus souvent ces cristaux
és les uns dans les autres pour former des
mbe en déliquescence à l'air humide.
e dans l'alcool absolu, même bouillant.
L'alcool à 95 pour 100 le dissout à l'ébullition et le laisse cristalliser à l'état anhydre par le refroidissement. L'alcool plus étendu en dissout une proportion notable; par le refroidissement, ou bien il ne se dépose pas de cristaux, ou bien, si l'alcool était de concentration moyenne, il se sépare un sirop.

Le sel cristallisé et desséché dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique ne perd plus rien de son poids de 100 à 110 degrés, et fond sans perte de poids entre 142 et 143 degrés, en un liquide incolore qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline. Lorsqu'on le chauffe davantage, le sel fondu commence à jeter quelques bulles à 180 degrés. A 200 degrés il perd

une molécule d'eau, en se boursouflant et en redevenant solide, sans se colorer. Ce n'est qu'à une température plus élevée qu'il se décompose en brunissant et en se décomposant.

L'analyse de ce sel n'a pas été exempte de difficultés. Lorsqu'on le brûle au milieu d'un courant d'oxygène, dans une nacelle de platine, il reste un résidu de carbonate de soude fortement imprégné de charbon. Pour brûler ce dernier l'Auteur ajoute au résidu, dans la nacelle, du bichromate de potasse pur récemment fondu, et chauffe de nouveau la nacelle dans le tube à combustion. Dans ces conditions, non-seulement le charbon brûle, mais l'acide carbonique du carbonate est chassé. Il a reconnu, d'un autre côté, qu'il suffisait de peser le résidu de la nacelle, mélange de charbon et de carbonate de soude, de calculer le poids de ce dernier d'après le résultat d'une détermination préalable de la soude, et de défalquer ce poids du poids total pour avoir celui du charbon mélangé.

A 200 degrés, l'hydracrylate de sodium perd une molécule d'eau. A 250 degrés, cette perte de poids s'effectue rapidement. La masse blanche poreuse qui reste offre la composition de l'acrylate de sodium $C^3H^3NaO^2$:

$$\underbrace{C^3H^5NaO^3}_{\text{Hydracrylate de sodium.}} = C^3H^3NaO^2 + H^2O$$

Toutefois il possède des propriétés différentes. Au contact de l'eau, il s'échauffe, caractère que ne présente pas l'acrylate. L'Auteur a reconnu que le sel en question est un mélange d'acrylate de sodium avec un isomère de ce sel, capable de fixer directement de l'eau.

Hydracrylate de zinc $C^6H^{10}ZnO^6 + 4H^2O$. — Ce sel avait été obtenu et décrit sous forme d'une masse amorphe. On l'obtient soit en faisant bouillir une solution de l'acide brut avec du carbonate de zinc, soit en saturant

par ce dernier l'acide séparé du sel de soude, au moyen de l'acide sulfurique, et isolé en épuisant la liqueur par l'éther. Par l'évaporation au bain-marie, le sel reste sous forme sirupeuse et se convertit en une masse de cristaux lorsqu'on l'expose longtemps à l'air humide. Ces cristaux étant dissous dans l'eau s'en séparent de nouveau par l'évaporation spontanée.

On peut faire cristalliser directement la solution d'hydracrylate de zinc préparé à l'aide de l'acide retiré du sel de soude, en la concentrant à un degré convenable et en l'abandonnant au refroidissement *avant* qu'elle ait pris la consistance sirupeuse.

Les cristaux d'hydracrylate de zinc présentent un grand éclat; ils appartiennent au type anorthique, ils sont inaltérables à l'air. Dans une atmosphère parfaitement desséchée, ils s'effleurissent lentement. A 60 degrés, le sel fond dans son eau. Au contact d'un cristal, le liquide fondu se prend de nouveau en cristaux; mais cette propriété se perd lorsqu'on maintient longtemps le sel à la température de fusion. Il est très-soluble dans l'eau froide et se dissout en toute proportion dans l'eau à 60 degrés.

100 parties du sel cristallisé se dissolvent dans 89 parties d'eau à 16°,5 et dans 119 parties d'eau à 15°,5.

Le sel sec fond à 160 degrés; à une température plus élevée il perd deux molécules d'eau, en même temps qu'une petite quantité d'acide. Le résidu possède approximativement la composition de l'acrylate de zinc; humecté d'eau, il s'échauffe, ce qui indique la présence d'un sel différent de l'acrylate.

Hydracrylate de calcium $C^6H^{10}CaO^6 + 2H^2O$. — Ce sel a été obtenu et décrit par M. N. Socoloff sous le nom de *glycérine-aldéhydate de calcium*. Comme le sel de zinc, il est très-soluble et ne cristallise pas lorsqu'on l'évapore en consistance sirupeuse, mais bien lorsque ce sirop étendu

d'eau est abandonné à l'évaporation spontanée dans l'air sec; cette circonstance tient à la perte de l'eau de cristallisation par le fait de l'évaporation au bain-marie. A une température élevée, le sel sec perd deux molécules d'eau, en laissant un résidu amorphe, qui possède la composition de l'acrylate de calcium. Au contact de l'eau, ce résidu s'échauffe et donne deux produits, l'un soluble et l'autre complétement insoluble.

Hydracrylate de zinc-calcium $C^{12}H^{20}ZnCaO^{12}$. — Sel double relativement peu soluble dans l'eau, déjà décrit par M. Heintz. On l'obtient en mêlant des solutions concentrées du sel de zinc et du sel de calcium. Les cristaux ne perdent rien à 140 degrés.

Hydracrylate d'argent $C^3H^5AgO^3$. — On l'obtient en saturant l'acide hydracrylique par l'oxyde d'argent fraîchement précipité, précipitant la liqueur par l'alcool et faisant cristalliser le sel dans l'eau chaude.

Acide hydracrylique. — On l'obtient à l'état de pureté en décomposant le sel de soude par l'acide sulfurique, agitant la liqueur avec de l'éther et évaporant la solution éthérée. Il reste un sirop acide, tout à fait semblable à l'acide lactique. On peut aussi le préparer en décomposant le sel de zinc par l'hydrogène sulfuré. Il se distingue des autres acides lactiques par ce caractère qu'il ne donne pas une trace de lactide par la distillation sèche, même faite avec de grands soins.

Lorsqu'on le distille dans une cornue, il se dédouble en eau et en acide acrylique selon l'équation

$$C^3H^6O^3 = H^2O + C^3H^4O^2.$$

L'acide acrylique ainsi obtenu, et dont les sels de sodium (masse blanche soyeuse ou prismes efflorescents) et de plomb (longs prismes soyeux) se sont montrés identiques avec les acrylates ordinaires, se convertit, comme l'acide acrylique ordinaire, en acide β-iodopropionique, lors-

qu'on le chauffe avec l'acide iodhydrique concentré

$$\underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{Acide acrylique.}} + HI = \underbrace{C^3H^5IO^2}_{\text{Acide }\beta\text{-iodopropionique.}}$$

Oxydation de l'acide hydracrylique. — Dans le but d'éclairer la constitution de l'acide hydracrylique, l'Auteur a soumis cet acide à l'action de divers réactifs oxydants, tels que l'acide chromique et l'acide nitrique, l'oxyde d'argent, la potasse fondante.

L'acide carbonique, l'acide oxalique et l'acide formique sont les produits d'oxydation de l'acide hydracrylique, par l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Les mêmes produits se forment par l'action de l'acide nitrique. L'acide malonique ne se forme ni dans l'une ni dans l'autre réaction oxydante.

L'hydracrylate d'argent se réduit à l'ébullition. L'Auteur a donc tenté l'oxydation de l'acide hydracrylique sous l'influence d'un excès d'oxyde d'argent; il aurait pu se former de l'acide glycérique selon l'équation

$$C^3H^5AgO^3 + AgOH = C^3H^6O^4 + Ag^2.$$

Il a donc fait bouillir une solution d'hydracrylate d'argent avec le tiers de la quantité d'oxyde d'argent indiquée dans l'équation précédente. La solution filtrée et concentrée a laissé déposer des cristaux qui présentaient la composition du carbacétoxylate d'argent de M. Wichelhaus :

$$CH^2.OH\text{-}CO\text{-}CO^2Ag.$$

Dans des expériences subséquentes, l'auteur n'a plus réussi à reproduire ce sel, comme produit d'oxydation de l'acide hydracrylique. En tous cas, il affirme que l'acide glycérique ne se trouve pas parmi les produits d'oxydation de l'acide hydracrylique par l'oxyde d'argent; mais il constate

la formation de l'acide oxalique parmi ces produits; l'argent réduit est mêlé d'oxalate d'argent.

Dans les conditions où avait opéré l'auteur, ces produits d'oxydation étaient mêlés à un grand excès d'acide hydracrylique et l'on pouvait craindre que cet excès ne gênât la recherche de l'acide glycérique. On a donc recommencé l'expérience et l'on a traité d'abord l'acide β-iodopropionique avec la quantité d'oxyde d'argent nécessaire pour le convertir en acide hydracrylique; puis on a fait bouillir ce dernier avec une quantité d'oxyde d'argent un peu plus grande que celle qui serait nécessaire pour le convertir en acide glycérique.

Il y a eu réduction de l'oxyde d'argent et formation d'acide oxalique et d'une petite quantité d'acide glycolique; mais il ne s'est formé ni acide glycérique, ni acide malonique, ni acide acétique.

Ce dernier acide prend naissance en même temps que l'acide formique et une petite quantité d'acide oxalique et probablement d'acide glycolique, lorsqu'on oxyde l'acide hydracrylique avec un excès de potasse fondante. Pour cela on introduit dans l'alcali fondu de l'hydracrylate de sodium, par petites portions, jusqu'à ce que la masse cesse de se boursoufler : il se dégage un gaz brûlant avec une flamme bleuâtre.

Des faits précédemment exposés concernant l'oxydation de l'acide hydracrylique l'Auteur tire la conclusion que cet acide n'est ni la première aldéhyde de la glycérine, comme l'avait supposé M. Socoloff, ni l'acide éthylène-lactique, comme le soutient M. Heintz. Dans la première hypothèse, il devrait donner, en s'oxydant, de l'acide glycérique; dans la seconde, de l'acide malonique :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH\,(OH) \\ | \\ CHO \end{matrix}}_{\text{1re aldéhyde de la glycérine.}} + O = \underbrace{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH\,(OH) \\ | \\ CO^2H \end{matrix}}_{\text{Acide glycérique.}}$$

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array} + O^2 = \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array} + H^2O$$

Acide éthylène-lactique. — Acide malonique.

Transformation de l'acide hydracrylique en acide β-iodopropionique. — Cette transformation s'effectue de la manière la plus nette lorsqu'on chauffe l'acide hydracrylique ou un de ses sels avec un excès d'acide iodhydrique

$$C^3H^6O^3 + HI = C^3H^5IO^2 + H^2O.$$

Pour isoler l'acide formé, on agite le liquide avec de l'éther, on évapore celui-ci, on comprime entre du papier le résidu cristallin, que l'on fait cristalliser de nouveau dans l'eau avec addition d'une petite quantité d'acide sulfureux. L'acide β-iodopropionique ainsi obtenu est parfaitement incolore.

Autres acides formés par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide β-iodopropionique. — On a mentionné plus haut l'existence de sels de soude peu solubles dans la masse saline, renfermant les acides qui se forment par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide β-iodopropionique (p. 239).

L'un de ces sels est parfaitement insoluble dans l'alcool même étendu et peut être purifié facilement : c'est le sel de soude de l'acide *paradipimalique.* Il est très-hygroscopique et tombe rapidement en déliquescence. Séché à 100 degrés, il perd une molécule d'eau. Sec, il présente la composition $C^6H^8Na^2O^5$. A 200 degrés, il perd une nouvelle molécule d'eau et devient alors $C^6H^6Na^2O^4$. Ce dernier sel, qu'on a désigné sous le nom de *paracrylate* de sodium, est capable de fixer de l'eau avec dégagement de chaleur et reconstitue alors le sel $C^6H^8Na^2O^5 + H^2O$.

Le paradipimalate de soude se précipite lorsqu'on a

ajouté de l'alcool à la solution aqueuse du mélange des sels difficilement solubles dans l'alcool à 95 degrés.

L'eau mère, qui contient 60 pour 100 d'alcool, renferme encore deux sels de soude qu'on parvient à séparer de la manière suivante. On l'évapore à siccité et l'on épuise le résidu par l'alcool bouillant à 90 degrés. Par le refroidissement, un sel de soude se dépose en croûtes cristallines contre les parois du vase : c'est le sel *a*; un autre sel, le sel *b*, reste en dissolution dans l'alcool à 90 degrés.

Le sel *a*, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 90 degrés, présente la composition $C^6H^8Na^2O^5$; il est isomérique avec le paradipimalate qui vient d'être décrit; il n'est pas déliquescent. L'Auteur le nomme *dihydracrylate* de sodium. Il l'avait d'abord envisagé comme un mélange d'acrylate et d'hydracrylate de sodium

$$C^3H^3NaO^2 + C^3H^5NaO^3 = C^6H^8Na^2O^5;$$

mais il n'a pas réussi à le dédoubler par voie de cristallisation.

Le sel *b* a été obtenu par l'évaporation de l'eau mère alcoolique. Le résidu forme une masse cristalline nacrée. Il cède à l'alcool à 95 degrés une petite quantité d'hydracrylate de sodium; ce qui reste est l'*acrylate de sodium* $C^3H^3NaO^2$. La solution ne donne un précipité ni par le chlorure de baryum, ni par l'acétate, ni par le nitrate de plomb.

Concentrée, elle forme avec le nitrate d'argent un précipité qui détone lorsqu'on le chauffe à l'état sec.

Il résulte de ce qui précède que quatre acides prennent naissance par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse d'acide β-iodopropionique. Les équations suivantes rendent compte de leur formation :

$$C^3H^5IO^2 + AgOH = AgI + \underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Acide hydracrylique.}}$$

$$C^3H^5IO^2 + AgOH = AgI + H^2O + \underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{Acide acrylique.}}$$

$$2C^3H^5IO^2 + 2AgOH = 2AgI + H^2O + \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Acide dihydracrylique.}}$$

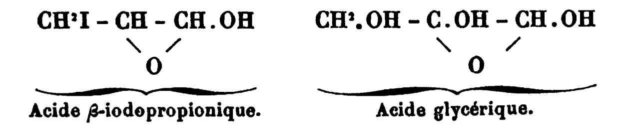
$$2C^3H^5IO^2 + 2AgOH = 2AgI + H^2O + \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Acide paradipimalique.}}$$

Considérations théoriques. — Nous ne pouvons suivre l'Auteur dans le détail des considérations théoriques qu'il a présentées à la fin de son Mémoire. Nous avons fait connaître plus haut les raisons qui le portent à admettre que l'acide hydracrylique n'est ni l'acide éthylénolactique $CH^2.OH - CH^2 - CO^2H$, ni l'aldéhyde de l'acide glycérique $CH^2.OH - CH.OH - CHO$. Il est conduit à admettre que la constitution probable de cet acide est exprimée par la formule $CH^2.OH - CH - CH.OH$, dans laquelle
                                                  \ /
                                                   O
1 atome d'oxygène serait uni à 2 atomes de carbone différents.

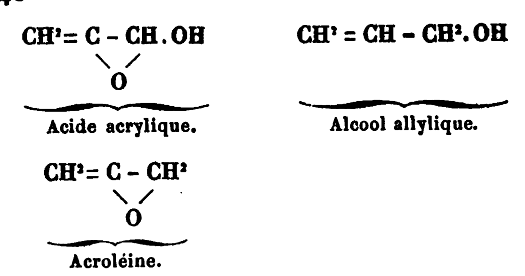
L'acide ainsi constitué ne renfermerait donc pas le groupe carboxyle CO^2H, mais un groupe $-CH.OH$, dans lequel
                                                  /
                                                 O
l'hydrogène de l'hydroxyle serait remplaçable par un métal, par la raison qu'il se trouve encore placé dans le voisinage, quoique moins direct, de 2 atomes d'oxygène.

Il discute longuement cette formule et celles qu'il attribue à l'acide β-iodopropionique, à l'acide acrylique, à l'acroléine, à l'acide glycérique et à l'alcool allylique.

Nous allons citer ces formules, en faisant remarquer que les quatre premières nous paraissent peu probables :



Acide β-iodopropionique. — Acide glycérique.



NOTE SUR L'AZOXYBENZIDE.

Dans l'extrait que nous avons donné, il y a quelque temps, d'une Note de M. Rasenack sur la préparation de l'azobenzide (t. XXVIII, p. 132), la découverte de l'azoxybenzide a été attribuée par erreur à Mitscherlich. L'azoxybenzide a été découverte par M. Zinin en 1845.

A. W.

RECHERCHES SUR LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SALINES;

PAR M. L. JOULIN,

Docteur ès Sciences.

PREMIER MÉMOIRE.

On se rappelle que Henri Rose a publié, il y a une vingtaine d'années, une série de *Recherches sur l'influence de l'eau dans les décompositions chimiques* (¹). S'appuyant sur de nombreuses analyses des produits de la double décomposition des carbonates alcalins et des sels métalliques, l'éminent chimiste a cru pouvoir classer ces réactions de la manière suivante. Avec les bases fortes

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXII, LXXXIII, LXXXIV, LXXXV; *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXV et XLII.

(baryte, strontiane, oxyde d'argent, chaux, oxyde de mercure), on obtient des carbonates neutres; avec les bases faibles, l'eau, agissant comme acide, déplace, en raison de sa masse, une partie de l'acide du carbonate métallique, et les produits sont formés de carbonate et d'hydrate unis en proportions définies, combinaisons faibles appelées *hydrocarbonates,* dans lesquelles la proportion d'hydrate, variable pour les différents oxydes métalliques, augmente avec la quantité d'eau et la température; avec les bases très-faibles (sesquioxyde de fer, d'antimoine, d'aluminium), le précipité n'est presque que de l'hydrate pur. Dans cette manière de voir, la production des oxydes anhydres, tels que l'oxyde d'argent, est attribuée à une petite quantité d'alcali libre mélangé au carbonate alcalin. Quant à l'oxyde formé dans la réaction des borates alcalins et des sels métalliques, Rose admettait que l'eau décompose le borate qui, dès-lors, agit par son alcali mis en liberté.

Ces idées ont été acceptées par la plupart des savants, et il n'y a pas longtemps que M. Béchamp appuyait en partie sur les travaux de Rose un *Mémoire sur les eaux sulfureuses* [1].

Quelques phénomènes que nous avons eu l'occasion d'observer, notamment la production d'oxyde métallique avec les liqueurs les plus concentrées, l'accroissement continu de la proportion d'oxyde quand on augmente la quantité de carbonate alcalin pour un même poids de sel métallique, la production d'oxydes anhydres avec des carbonates alcalins qui ne renferment pas de traces d'alcali, enfin la conservation de carbonates métalliques sous une grande masse d'eau et sans altération, nous ont déterminé, malgré toute l'autorité du nom de Rose, à reprendre ces expériences, en faisant varier d'une manière méthodique la dilution des sels, leurs proportions relatives et les autres conditions qui

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XVI, p. 224.

influent sur la réaction. Bien que le travail ne soit pas terminé, nous croyons devoir publier dès aujourd'hui les résultats obtenus, qui sont en désaccord avec les idées émises par le chimiste allemand [1].

I. — CARBONATES.

Les réactions étudiées jusqu'ici sont celles des carbonates alcalins, ordinairement le carbonate neutre de soude, sur les sulfates, azotates et chlorures d'un assez grand nombre de métaux. Le carbonate de soude provenait de la calcination du bicarbonate; les sels métalliques étaient aussi purs que possible et parfaitement neutres.

Dans la formule

$$\frac{1}{m}NA + \frac{1}{n}B,$$

dans laquelle $\frac{1}{m}$ représente le coefficient de dilution du sel alcalin d'équivalent A, $\frac{1}{n}$ celui du sel métallique d'équivalent B [2], N le nombre entier ou fractionnaire d'équivalents du sel A pour 1 équivalent de B, on a fait varier successivement m et n de 0 à 50000, N de $\frac{1}{2000}$ à 2000, à la température ordinaire et à d'autres températures, notamment à zéro et à 100 degrés. La solution métallique était versée dans le sel alcalin, et l'on agitait pour mélanger les deux solutions.

Les principales recherches ont été faites sur le man-

---

(1) Nous n'avons pas à parler ici du Mémoire de M. H. Sainte-Claire Deville, sur les produits cristallisés, carbonates doubles alcalino-métalliques, hydratés ou non, obtenus en faisant réagir des solutions très-concentrées de bicarbonate de potasse sur les sels métalliques (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII et XXXV), les conditions de ces réactions n'ayant pas été réalisées dans nos expériences.

(2) m et n sont les volumes des solutions renfermant l'unité de poids, de sorte que les équivalents des deux sels sont proportionnels aux volumes des solutions.

ganèse et l'argent, dont les oxydes ont une couleur différente de celle des carbonates ([1]); la coloration des précipités suffit, en effet, la plupart du temps, pour une affirmation certaine de la nature des produits. On verra du reste, plus loin, que les analyses par lesquelles, à l'exemple de Rose, nous avons débuté pour démontrer que généralement les précipités sont formés de mélanges en proportions non définies de carbonate et d'oxyde, sont sujettes à erreur, à cause des modifications que l'on apporte forcément dans l'état du milieu des corps par suite des décantations, lavages, séchages, etc.

Pour plus de clarté, nous divisons l'étude en deux parties, la description des phénomènes observés et la relation des expériences qui servent à les expliquer ([2]).

PHÉNOMÈNES OBSERVÉS.

Sel de manganèse.

A)) Température ordinaire. — (*a*) *Équivalents égaux.*

α) *Dilutions égales.* — Quand on fait croître successivement *m* de 10 à 50000, on observe les phénomènes suivants : jusqu'à 200 environ, le précipité blanc floconneux, devenant pulvérulent à la moindre agitation, est du carbonate de manganèse pur. Au delà de 200, le précipité, d'abord blanc, prend en peu de temps une couleur d'autant plus brune que la dilution est plus grande; il est formé d'un mélange de carbonate et de sesquioxyde hydraté, et le dernier corps provient de l'oxydation du protoxyde par l'oxygène de l'air, car si l'on produit la réaction dans un tube où l'on a fait le vide ou dans l'azote à la pression

([1]) L'hydrate de protoxyde de manganèse est blanc, mais il se transforme rapidement à l'air en sesquioxyde hydraté brun.

([2]) Ces recherches ont été exécutées, en grande partie, dans le laboratoire de M. le professeur Filhol, à Toulouse; quelques-unes ont été faites au Collége de France, au laboratoire de M. Berthelot. Que ces deux savants reçoivent l'expression de notre vive reconnaissance.

ordinaire, le précipité conserve la couleur blanche du protoxyde de manganèse. On reconnaît que la proportion d'oxyde croît d'une manière continue avec la dilution. Indépendamment de la coloration brune du précipité homogène, la couche superficielle devient, à la longue, de plus en plus foncée. Si les liqueurs sont très-étendues, le précipité de sesquioxyde, lent à se déposer, colore la liqueur en brun jaunâtre. Enfin, quand la réaction s'effectue sans agitation avec des solutions au $\frac{1}{200}$ par exemple, le précipité, au lieu d'être homogène, se compose de deux couches bien distinctes, l'une brun rouge à la partie inférieure, l'autre blanche à la partie supérieure; l'ordre des couches est renversé si l'on verse le carbonate alcalin dans la solution métallique. Les liqueurs dans lesquelles il s'est formé de l'oxyde renferment du bicarbonate de soude, que l'on reconnaît soit par la réaction du sulfate de magnésie, soit en dosant l'acide carbonique et comparant son poids à celui de l'alcali de la dissolution.

β) *Dilutions différentes.* — La seule remarque que l'on ait faite, c'est que, pour des valeurs de m et de n assez grandes, lorsque $m + n = m' + n'$, les résultats sont à peu près les mêmes, que l'on mêle le carbonate de soude à $\frac{1}{m}$ avec le sulfate de manganèse à $\frac{1}{n}$, ou bien le carbonate de soude à $\frac{1}{m'}$ avec le sulfate de manganèse à $\frac{1}{n'}$.

(*b*) *Excès de l'un des sels.* — 1. *Carbonate alcalin.* — Si le carbonate de soude est en excès, on obtient de l'oxyde, même avec des solutions très-concentrées, et, toutes choses égales d'ailleurs, la proportion d'oxyde augmente avec l'excès de sel alcalin; en outre, la partie supérieure du précipité qui se trouve en contact avec le carbonate de soude brunit beaucoup à la longue, et l'on peut transformer tout le carbonate en sesquioxyde, en agitant souvent le vase. L'oxyde de manganèse se produit même

lorsque le carbonate alcalin est à l'état solide : il suffit, en effet, de toucher un morceau de carbonate de soude desséché avec une goutte d'une solution de manganèse pour faire apparaître l'oxyde métallique. Quant à la réaction du bicarbonate de soude sur le sulfate de manganèse, elle ne donne jamais d'oxyde, quelque excès de bicarbonate que l'on emploie ([1]).

2. *Sel métallique.* — Avec les solutions concentrées, un excès de sel métallique ne change rien à la réaction normale, dont le produit est du carbonate de manganèse pur; mais si $m + n$ est suffisamment grand, au delà de 500 environ, la réaction donne toujours, quelque excès de sel métallique que l'on emploie, un mélange de carbonate et d'oxyde dans lequel la proportion du dernier corps augmente avec l'excès du sel métallique et la valeur de $m + n$.

Toutes ces expériences peuvent être réalisées d'une manière plus commode et en même temps plus frappante. Si deux solutions assez concentrées sont séparées par une membrane animale ou une cloison poreuse, il s'établit une double dialyse qui porte le sel métallique vers le sel alcalin et le sel alcalin vers le sel métallique; or la partie de la membrane en contact avec le sel alcalin se tapisse d'un dépôt brun de sesquioxyde de manganèse, tandis que du côté du sel métallique il n'y a presque que du carbonate de manganèse pur. On peut encore placer deux vases l'un dans l'autre, remplir entièrement le vase intérieur de la solution

---

([1]) Nous devons dire, toutefois, qu'aux grandes dilutions, au $\frac{1}{10000}$ par exemple, il se forme à la longue un peu d'oxyde dans la réaction du bicarbonate de soude et du sel de manganèse. Ce fait tient en partie à la transformation à l'air du bicarbonate de soude en carbonate neutre, signalée par Rose depuis longtemps; mais cette explication doit être complétée par une série d'observations rapportées plus loin, sur le ralentissement des réactions aux grandes dilutions, qui montrent comment la réaction du carbonate neutre est substituée à celle du bicarbonate.

métallique, et, au moyen d'une pipette, verser avec précaution du carbonate alcalin dans le vase extérieur, de manière à dépasser un peu le niveau du liquide de l'autre vase; il se produit immédiatement deux précipités, l'un brun foncé dans le vase extérieur, l'autre parfaitement blanc dans le vase intérieur. Enfin, si l'on prend un équivalent de chaque sel en solution concentrée, et que l'on verse toutes les cinq minutes une fraction de l'équivalent du sel métallique dans le sel alcalin, on obtient une série de couches brunes rubanées, d'autant plus foncées que le sel métallique a été mis en moindre quantité, et la couche supérieure seule, provenant de la réaction de quantités équivalentes, est blanche.

B)) Influence de la température. — On a surtout opéré à zéro et à 100 degrés; les solutions étaient mélangées après avoir été maintenues un certain temps à la température où devait se faire la réaction. On a trouvé qu'à zéro la production de l'oxyde est infiniment plus faible et moins rapide qu'à la température ordinaire; pour un excès de 40 équivalents de carbonate de soude, c'est à peine si l'on a des traces d'oxyde. A 100 degrés, au contraire, la quantité d'oxyde est, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup plus grande et plus rapide; avec des solutions concentrées, on obtient, en effet, des quantités notables d'oxyde pour des équivalents égaux, et il faut un excès de 3 équivalents du sel métallique pour n'avoir que du carbonate pur. Des expériences ont été faites à 60 et 80 degrés, et l'on peut dire que, dans les mêmes conditions, la quantité d'oxyde croît d'une manière continue avec la température.

Les résultats sont les mêmes avec l'azotate, le sulfate et le chlorure de manganèse.

Sels d'argent. — Les observations sont analogues à celles faites sur le manganèse, et nous ne signalerons ici que quelques particularités.

A)) Température ordinaire. — (*a*) *Équivalents égaux*.

— *Dilutions égales.* — Pour les solutions concentrées, le précipité, d'abord blanc, puis rapidement jaune, est formé de carbonate d'argent pur, ainsi qu'on l'a constaté par une analyse; à partir de la dilution de $\frac{1}{400}$, le carbonate brunit peu à peu, et le précipité est un mélange d'oxyde et de carbonate, dans lequel la proportion d'oxyde va en augmentant d'une manière continue avec la dilution; pour $\frac{1}{3000}$, la transformation du carbonate en oxyde est presque immédiate, et l'oxyde est tellement ténu qu'à la température ordinaire il reste des semaines entières en suspension, en colorant la liqueur en brun.

(*b*) *Excès de l'un des sels.* — Avec un excès de carbonate alcalin, on obtient toujours un mélange de carbonate jaune et d'oxyde, la proportion du dernier corps augmentant avec l'excès de carbonate alcalin, mais étant moindre que pour le manganèse dans les mêmes conditions; la surface du précipité brunit également à la longue. Si le sel métallique est en excès, l'oxyde ne se forme pas dans les liqueurs concentrées; toutefois le précipité, au lieu de jaunir, reste blanc sous la dissolution d'azotate d'argent, et la surface seule devient violette avec le temps [1].

---

[1] Il est très-difficile de sécher cette matière blanche sans qu'elle jaunisse en totalité ou en partie; cependant on a pu analyser des échantillons exposés longtemps sous la cloche à chaux vive, qui avaient conservé leur couleur à peu près intacte. En les décomposant avec précaution dans un appareil à analyse organique, on a recueilli l'acide carbonique, l'eau et l'on a pesé le résidu de la nacelle. Voici les résultats de deux analyses :

	Première analyse.		Seconde analyse.	
Matière	1,5040	100,00	0,9303	100,00
Acide carbonique	0,2430	16,15	0,1505	16,12
Résidu de la nacelle	1,1855	78,62	0,7250	77,93
Eau	0,0095	0,62	0,0078	0,83
Total	1,4380	95,79	0,8833	94,88
Oxygène par différence.	0,0660	4,21	0,0470	5,12

Le résidu n'ayant pas diminué de poids dans le lavage, le précipité n'est

B)) Influence de la température. — On n'obtient pas d'oxyde à zéro, même avec un excès de 100 équivalents de carbonate alcalin. A 100 degrés, la réaction à équivalents égaux de solutions très-concentrées donne une quantité notable d'oxyde; l'oxyde diminue quand on augmente la proportion d'azotate d'argent et, avec un excès de 5 équivalents d'azotate, le précipité ne contient que du carbonate pur.

Nous mentionnerons, en terminant, une observation faite sur le jaunissement du carbonate obtenu à équivalents égaux ou avec un excès de sel alcalin : à — 17 degrés, la matière blanche grumeleuse, emprisonnée dans le liquide solidifié où elle a pris naissance, jaunit très-lentement, et c'est par les points en contact avec la glace que le jaunissement commence; tandis qu'à la température ordinaire le changement de couleur se produit d'abord à la partie du précipité opposée au liquide.

Sels de cobalt. — Les précipités obtenus avec le cobalt n'ont pas été analysés; mais leurs différentes colorations ont permis de les rapporter aux produits que Rose a signalés dans son *Traité d'analyse chimique* [1]. A la température ordinaire, et avec des solutions concentrées, la réaction à équivalents égaux donne un précipité couleur fleur de pêcher, que Rose considère comme un mélange de carbonate et d'hydrate d'oxyde rouge-chair de cobalt; lorsque la dilution augmente, le précipité est plus

---

pas un sel double de soude et d'argent. D'un autre côté, les deux analyses répondent à la formule du carbonate d'argent, à l'exception que la proportion d'oxygène est inférieure de $\frac{1}{7}$ dans la première et $\frac{1}{8}$ dans la seconde. Or, en voyant le corps blanc donner naissance au corps violet, que nous supposons être le sous-oxyde de Wœhler, et en rapprochant ces faits d'autres signalés plus loin sur la décomposition de l'oxyde d'argent par la chaleur, nous sommes conduit à penser que la substance blanche pourrait être un mélange de carbonate d'argent et de carbonate de sous-oxyde.

[1] H. Rose, *Traité d'analyse chimique*, traduction française, 2e édition, t. I, p. 109 et 690.

rouge, et nous supposons que c'est de l'hydrate presque pur. Avec un excès de carbonate alcalin, le précipité est bleu indigo faible, devenant verdâtre au bout de quelques heures; longtemps considéré comme un hydrate, ce corps serait, d'après les analyses de Winkelblech, rapportées dans le Traité de Rose, une combinaison basique. A 100 degrés, des équivalents égaux donnent un précipité violet, qui doit être un mélange des substances bleues et fleur de pêcher; avec un excès de sel métallique on obtient la couleur fleur de pêcher bien nette. La dilution et la proportion des réactifs paraissent donc avoir sur les sels de cobalt la même influence que sur le manganèse et l'argent.

Sels de cuivre. — A la température ordinaire, des dissolutions concentrées mélangées à équivalents égaux donnent un corps bleu, formé, d'après les analyses de Rose, de carbonate et d'hydrate; nous avons reconnu qu'avec un grand excès de carbonate alcalin le précipité se transforme peu à peu en bioxyde anhydre noir. A zéro, le corps bleu est très-stable, tandis qu'à 100 degrés le bioxyde se produit presque immédiatement, même avec un faible excès de sel alcalin.

Sels de mercure. — L'étude des réactions du carbonate alcalin et du sel acide provenant de la dissolution des cristaux d'azotate de protoxyde de mercure a donné lieu aux mêmes observations que les métaux précédents.

Les phénomènes qui viennent d'être décrits peuvent se résumer de la manière suivante : *La réaction des carbonates alcalins et des sels métalliques, que les oxydes soient ou non susceptibles de former avec l'eau des hydrates, donne lieu à des mélanges généralement en proportions non définies d'oxyde et de carbonate, à partir d'une certaine dilution pour des équivalents égaux, à toute dilution pour un excès de carbonate alcalin, et à partir d'une certaine*

dilution seulement pour un excès de sel métallique. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'oxyde augmente avec la dilution et la température.

EXPÉRIENCES EXPLICATIVES.

1. — Action sur le carbonate métallique des corps au milieu desquels la réaction se produit.

En partant du fait nettement constaté qu'il se produit d'abord du carbonate pur et qu'une partie de ce carbonate se transforme ensuite plus ou moins rapidement en oxyde, on a été conduit à rechercher quelle est l'action, sur le carbonate métallique, des différents corps, dissolvants ou sels dissous, au milieu desquels la double décomposition s'opère.

1° *Action de l'eau.* — C'est, on l'a vu, à l'action de l'eau sur le carbonate métallique ou sur le carbonate alcalin que Rose attribue la formation de l'oxyde. Or, en mettant en suspension dans une grande masse d'eau distillée du carbonate de manganèse parfaitement lavé, desséché ou non, on n'observe pas la moindre décomposition à la température ordinaire; à 100 degrés, où la tension de décomposition du carbonate de manganèse est déjà très-sensible (*voir* la Note A, p. 276), ce n'est que par une ébullition prolongée que le carbonate se transforme peu à peu en sesquioxyde, et encore cette transformation est-elle d'autant moindre que le volume de l'eau, rapporté au poids du carbonate, est plus petit. Ces expériences ne peuvent donc pas rendre compte de la production de l'oxyde dans des solutions très-étendues, à la température ordinaire, et à 100 degrés elles ne pourraient le faire que si l'on admettait que la tension de décomposition du carbonate de manganèse est beaucoup plus grande au moment de sa formation.

2° *Action du carbonate neutre et du bicarbonate de soude.* — Quand, à la température ordinaire, on verse une

solution de carbonate de soude exempt d'alcali sur du carbonate de manganèse blanc rosé, la surface du sel devient brune en peu de temps, comme si l'on eût versé de la soude, et, si l'on agite le précipité, la masse du carbonate se transforme rapidement en oxyde; la liqueur de filtrage renferme du bicarbonate de soude. A 100 degrés, la formation de l'oxyde est beaucoup plus rapide; à zéro, l'action est presque nulle ou plutôt très-lente. Une dissolution concentrée de bicarbonate de soude laisse le carbonate métallique indécomposé, et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours qu'il apparaît un peu d'oxyde.

On a cherché à manifester la production d'acide carbonique qui accompagne la décomposition du carbonate métallique, en faisant réagir dans le vide barométrique du sulfate de manganèse en solution concentrée sur des cristaux de carbonate de soude. Le mercure qui s'élevait à 740 millimètres est descendu à 600 millimètres aussitôt après l'introduction du sel métallique; quelques heures après, il était remonté à 730 millimètres. La réaction paraît avoir donné tout d'abord du carbonate de manganèse, qui s'est décomposé presque aussitôt en donnant lieu à un grand dégagement de gaz, et ce n'est que postérieurement que le carbonate de soude dissous dans l'eau du sulfate de manganèse a absorbé l'acide carbonique pour passer à l'état de bicarbonate. Cette expérience indique aussi que, dans les conditions d'extrême concentration où l'on se trouvait, la quantité de carbonate métallique décomposé dans un temps donné est plus grande que celle de bicarbonate alcalin formé dans le même temps.

C'est donc à l'action secondaire du carbonate de soude neutre sur le carbonate métallique, action résultant de la tendance du carbonate alcalin à passer à l'état de bicarbonate, qu'est due la formation de l'oxyde quand le carbonate de soude est en excès; mais il reste à expliquer pourquoi, à partir d'une certaine dilution, il se forme de

l'oxyde dans la réaction à équivalents égaux, ou même avec un excès de sel métallique.

3° *Action du sulfate métallique et du sulfate de soude.* — Ces sels n'exercent aucune action décomposante sur le carbonate de manganèse.

Toutes ces expériences, y compris la réaction dans le vide du carbonate alcalin à l'état solide et du sel métallique en dissolution, ont été répétées avec l'azotate d'argent et ont conduit à des résultats analogues. Nous devons cependant signaler la réaction de l'eau bouillante sur le carbonate d'argent: en versant 2 litres d'eau à 100 degrés sur 1 gramme de carbonate d'argent, on a obtenu un liquide couleur vin de Porto, qui répond à la solution du sous-oxyde d'argent de Wœhler. Nous avons observé d'autre part qu'en décomposant de l'oxyde d'argent par la chaleur, il devient violet à sa surface; il y a lieu de supposer que la pellicule est formée de sous-oxyde, et c'est à la production de ce corps que serait due la coloration qui se manifeste dans un certain nombre de réactions des sels d'argent.

2. — Expériences sur la vitesse des réactions.

Voici l'expérience qui a conduit à faire intervenir la vitesse de la réaction dans l'explication de la production de l'oxyde, à partir d'une certaine dilution pour des équivalents égaux. Si, dans la réaction à équivalents égaux du carbonate de soude et du sulfate de manganèse à la dilution de $\frac{1}{10}$, on étend d'eau aussitôt après la formation du précipité et même quelque temps après, on voit le carbonate de manganèse brunir rapidement, par suite de sa transformation partielle en sesquioxyde; tandis que le précipité égoutté, lavé sur un filtre et remis en suspension dans la même quantité d'eau, reste inaltéré; la liqueur de filtrage obtenue immédiatement après la mise en réaction renferme le dixième environ de chaque sel qui n'est pas entré en combinaison. La double décomposition exige donc

toujours un certain temps pour s'effectuer, même aux plus grandes concentrations, et nous nous sommes proposé d'étudier la marche de la réaction avec le temps.

Les expériences ont été dirigées de la manière suivante : les deux solutions versées l'une dans l'autre, le sel métallique dans le sel alcalin, le vase est agité vivement pendant une minute pour mélanger les liquides ; puis on l'abandonne, et l'on détermine par un essai alcalimétrique les quantités de carbonate alcalin qui ne sont pas entrées en combinaison au bout de différents temps. La *réaction* dite *immédiate* est celle qui se produit pendant le temps de cinq à six minutes, nécessaire pour que le volume sur lequel on opère ordinairement traverse un filtre de papier gris, préalablement bien lavé. On s'est assuré tout d'abord que ces conditions, qui comprennent une agitation difficile à bien définir, étaient cependant assez constantes pour que, au bout du même temps, plusieurs réactions ainsi préparées fussent sensiblement arrivées au même point ; c'est ce que montre le tableau suivant :

Tableau I.

Dilution de chaque sel $\frac{1}{1000}$. Équivalents égaux.	NaO,CO^2 combiné	
	Immédiatement.	après 24 heures.
	Pour 100.	Pour 100.
1re préparation..........	60.27	78.85
2e id.	59.33	78.28

On a reconnu du reste que, à partir d'une certaine dilution au moins, l'agitation qu'il est difficile de rendre constante accélère bien la réaction, mais sans avoir une influence aussi grande que l'on aurait pu croire ; les nombres qui suivent montrent en effet que le ralentissement de la réaction dépend encore d'autres éléments que du mélange mécanique produit par l'agitation.

Tableau II.

DILUTION DE CHAQUE SEL $\frac{1}{1000}$. Équivalents égaux.	NaO,CO^2 combiné après 1 heure
	Pour 100.
Vase agité pendant 1 minute, puis laissé en repos.	48.41
Vase agité pendant 1 heure......................	63.63

Dans chaque essai alcalimétrique, la quantité d'acide titré a été corrigée du nombre de divisions d'acide nécessaire pour neutraliser 1 volume d'eau distillée égal à celui sur lequel on opérait, additionné de la même quantité de tournesol ([1]); dans les réactions immédiates, on a eu soin également, pour empêcher la continuation de la réaction des deux sels après le filtrage, de placer une partie de l'acide que devait exiger le dosage dans le vase où s'écoulait la liqueur. Les solutions de soude et de manganèse étant bien titrées, la détermination de la quantité de carbonate alcalin suffit; cependant on a fait des vérifications, en dosant, soit le précipité recueilli sur le filtre, soit le sel métallique restant non combiné.

Sels de manganèse. — Nous avons déterminé d'abord la solubilité dans l'eau du carbonate et du sesquioxyde de manganèse et l'influence que ces corps, par leur alcalinité, pouvaient exercer sur le dosage du carbonate alcalin non combiné. En évaporant 1200 centimètres cubes d'eau qui avaient séjourné quelques mois sur un précipité de sesquioxyde de manganèse, et 500 centimètres cubes d'eau laissés huit jours sur du carbonate de manganèse, on a trouvé exactement le même nombre pour la solubilité des

([1]) Le ralentissement des réactions a lieu aussi pour les réactifs colorés qui servent aux essais alcalimétriques. Les résultats de nos expériences sur la valeur de ces essais aux grandes dilutions montrent qu'avec certaines précautions on obtient une approximation suffisante.

deux corps $\frac{1}{38461}$. Il en résulterait que, à partir de la dilution $\frac{1}{15000}$ de chacun des sels, il ne devrait plus y avoir de réaction apparente, les produits restant dissous; il n'en est pas ainsi : avec des solutions au $\frac{1}{50000}$, on obtient encore à la longue un précipité plus brun que le sesquioxyde hydraté, qui pourrait bien être la variété anhydre. Quoi qu'il en soit, la solubilité des deux corps est très-faible et négligeable dans la plupart des cas; il en est de même de leur alcalinité, ainsi qu'on peut en juger par les chiffres suivants :

Tableau III.

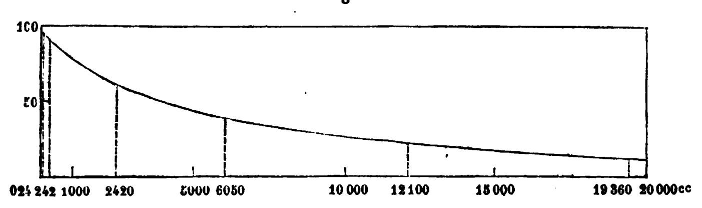
	VOLUME de l'acide titré, $1^{cc} = 0,003 SO^3$.	LA DIFFÉRENCE correspond à NaO,CO^2.
500^{cc} d'eau dist. + 5^{cc} tournesol ont exigé	cc 0,70	gr //
Id. saturée de MnO,CO^2....	1,05	0,0014
Id. saturée de Mn^2O^3,HO...	0,80	0,0004

A)) Température ordinaire. — (*a*) *Équivalents égaux.* — Par suite de la formation du sulfate de soude qui reste mélangé aux deux sels et peut influer sur la réaction, c'est surtout dans l'action dite *immédiate* que l'on doit déterminer l'influence de la dilution. Le tableau IV donne les quantités de carbonate de soude qui sont entrées en réaction pendant le temps nécessaire pour le filtrage d'un même volume de liquide, 242 centimètres cubes renfermant les deux sels mélangés aux mêmes dilutions $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{5000}$. Ces résultats sont représentés par la courbe (*fig.* 1), dans laquelle les abscisses sont les volumes de 1 équivalent de carbonate de soude $= 0^{gr},100$ après le mélange, et les ordonnées les quantités de carbonate entrées en réaction.

Tableau IV.

DILUTION de chacun des sels.	VOLUME DE 1 ÉQUIV. $NaO,CO^2 = 0^{gr},1$ après le mélange.	VOLUME de la liqueur filtrée.	QUANTITÉ de NaO,CO^2 combiné dans la réaction dite immédiate.
	cc	cc	Pour 100.
$\frac{1}{10}$	24,2	24,2	94.00
$\frac{1}{100}$	242	242	88.97
$\frac{1}{1000}$	2420	242	59.33
$\frac{1}{10000}$	14360	242	11.97

Fig. 1.

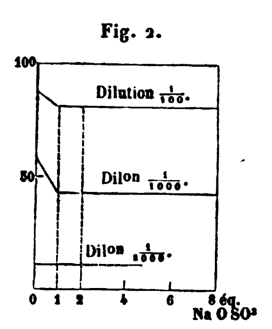


L'influence du sulfate de soude produit dans la réaction a été déterminée directement par des expériences dans lesquelles on a mélangé au carbonate de soude, avant la réaction, différentes quantités de sulfate de soude en solution concentrée. Les résultats consignés dans le tableau V et représentés par la courbe (*fig.* 2) montrent que le ralentissement dû au mélange de 1 équivalent de sulfate de soude, sensible pour des liqueurs concentrées, augmente avec la dilution jusqu'à un maximum, mais qu'à partir d'une certaine dilution il n'a presque plus d'influence. Il faut également remarquer que, aux dilutions considérées, 8 équivalents de sulfate de soude n'ont pas plus d'action qu'un seul.

Tableau V.

DILUTION de chaque sel.	VOLUME DE 1 ÉQUIV. $NaO,CO^2 = 0^{gr},100$, après le mélange.	QUANTITÉ DE NaO,CO^2 COMBINÉ (réaction immédiate) pour des quantités de NaO,SO^3 en solution concentrée, de		
		0 équival.	1 équival.	8 équival.
	cc	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
$\frac{1}{100}$	242	88.97	82.25	81.04
$\frac{1}{1000}$	2420	59.93	44.00	44.00
$\frac{1}{8000}$	19,360	12.00	11.50	"

Fig. 2.



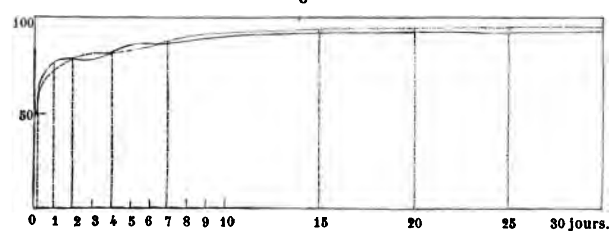
C'est donc cet effet complexe, dû à l'augmentation de la dilution au fur et à mesure que la réaction se produit, à la présence du sulfate de soude, enfin à la transformation d'une partie du carbonate neutre de soude en bicarbonate, que l'on a étudié en déterminant les progrès de la réaction d'équivalents égaux de carbonate de soude et de sulfate de manganèse en solution au $\frac{1}{1000}$, immédiatement et au bout de 1, 2, 4,... 30 jours. L'équivalent du carbonate alcalin pesait $0^{gr},100$, et le volume du mélange était de 242 centimètres cubes. Les résultats sont inscrits dans le tableau VI, et représentés par la courbe en traits pleins (*fig.* 3), dont les ordonnées représentent les quantités de soude combinées aux diverses époques; cette courbe est hyper-

bolique, asymptote à la parallèle à l'axe des temps menée par le point 100, et répond assez bien à une formule empirique déterminée dans la note B, p. 284.

Tableau VI.

Immédiatement.	1 jour.	2 jours	4 jours	7 jours.	15 jours.	30 jours.
NaO,CO^2 combiné.						
Pour 100. 60.27	Pour 100. 78.85	Pour 100. 79.88	Pour 100. 86.56	Pour 100. 87.28	Pour 100. 92.67	Pour 100. 94.90
Volume de l'équivalent de NaO,CO^2 = 1gr.						
2420cc	11374cc	12027cc	18071cc	18950cc	32912cc	47058cc

Fig. 3.



On voit combien les réactions entre corps à faible affinité peuvent être lentes. Sont-elles limitées par une action inverse? Il est vrai que, au bout de plusieurs mois, on retrouve encore de la soude dans des réactions faites aux grandes dilutions, mais la transformation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde doit empêcher toute action de cette nature de se produire.

(*b*) *Excès de l'un des sels.* — Les conditions de la réaction étaient les suivantes : 1, 10, 50, 75 équivalents de l'un des sels à la dilution de $\frac{1}{10}$ ont été mélangés avec 1 équivalent de l'autre sel, dont la dilution était calculée

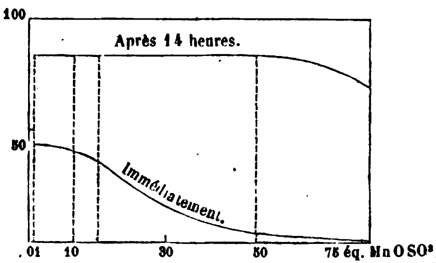
de manière que, après le mélange, le volume total fût constamment de 242 centimètres cubes, le poids de l'équivalent du carbonate de soude étant $0^{gr},1$; le sel métallique était versé sur le sel alcalin, et le tout était agité quelques instants.

1. *Sel métallique.* — Les résultats obtenus sont donnés par le tableau VII et la courbe (*fig.* 4). Ces nombres

Tableau VII.

$\frac{1}{m}$ NaO,CO² + N $\frac{1}{10}$ MnO,SO³ ($m+10\times N=2420$) 1 équival. NaO,CO² = 0gr,1.	Quantité de NaO,CO² combiné pour 1 équiv.	10 équiv.	50 équiv.	75 équiv. MnO,SO³
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Réaction immédiate.........	43.80	40.00	4.47	1.23
Id. après 14 heures.....	82.37	82 37	83.42	69.21

Fig. 4.



montrent que le ralentissement de la réaction immédiate augmente considérablement avec l'excès de sel métallique; la combinaison est presque nulle pour 75 équivalents. Après quatorze heures, la quantité combinée est la même pour 50 équivalents de sel métallique que pour 1 ; mais il y a encore un ralentissement notable pour 75 équivalents. Il faut aussi remarquer que, pour ce laps de temps, la réaction $\frac{1}{2410}$ NaO, CO² + $\frac{1}{10}$MnO, SO³ est plus avancée que celle du mélange $\frac{1}{1000}$ NaO, CO² + $\frac{1}{1000}$ MnO, SO³.

Comment expliquer ce retard de la réaction immédiate pour un excès de sel métallique? Faut-il admettre, avec Graham, que la dissolution est produite par des mouvements analogues à ceux de la diffusion gazeuse; qu'il faut un certain temps pour que les particules salines se répandent dans le liquide; que ce temps est d'autant plus long que les corps ont une moindre affinité, et que c'est seulement à partir du moment où ce régime est établi que les molécules dissemblables pénètrent, en vertu des mouvements qui constituent la dissolution, dans les sphères d'activité où se fait l'action chimique? (*Voir* la Note B, p. 284.)

Tableau VIII.

$N \frac{1}{10} NaO,CO^2 + \frac{1}{m} MnO,SO^3$ ($N \times 10 + m = 2420$) 1 équival. NaO,CO^2 = 0gr,100.	QUANTITÉ DE NaO,CO^2 combiné pour un excès de $MnOSO^3$ de		
	1 équiv.	10 équiv.	50 équiv.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Réaction immédiate............	21.80	1.04	0.00
Id. après 24 heures........	59.11	43.60	34.70

Fig. 5.

2. *Sel alcalin.* — Le tableau VIII et la courbe (*fig.* 5)

montrent que, pour un même excès, le ralentissement de la réaction est beaucoup plus grand encore, quand c'est le sel alcalin qui se diffuse dans le sel métallique; des expériences directes sur la diffusion des deux sels permettraient peut-être d'établir quelque analogie entre la vitesse de cette diffusion et celles des réactions dont nous nous occupons.

Des ralentissements du même ordre, sur lesquels il ne paraît pas utile d'insister pour le moment, ont été également observés dans la réaction du bicarbonate de soude et du sulfate de manganèse.

Quelle que soit l'explication de ces phénomènes, les nouvelles expériences rendent compte de la production de l'oxyde à partir d'une certaine dilution pour des équivalents égaux des deux sels, et pour un excès de sel métallique dans les réactions qui s'accomplissent à la température ordinaire; cette production est due à ce que le carbonate métallique rencontre, au moment de sa formation, du carbonate de soude qui n'est pas encore entré en combinaison. C'est grâce à cette lenteur des réactions que l'on explique le phénomène suivant : quand on mélange du carbonate de soude en solution concentrée avec un très-grand excès de sel métallique, 2000 ou 3000 équivalents, on obtient immédiatement un précipité; filtrant la liqueur, elle passe parfaitement limpide, mais elle se trouble quelques jours après; filtrée de nouveau, elle se trouble encore. Il n'y a évidemment là ni une question de solubilité du carbonate de manganèse dans la dissolution métallique, ni un état passif de l'un des deux sels dissous, comme l'a pensé M. Mülder pour le chlorure de sodium et l'azotate d'argent [1], mais simplement une réaction excessivement lente; il est possible que les faits relatifs au chlorure d'argent, récemment

---

[1] Frésénius, *Traité d'analyse chimique*, t. II, p. 244.

étudiés par M. Stass [1], doivent être en partie rapportés à cet ordre de phénomènes.

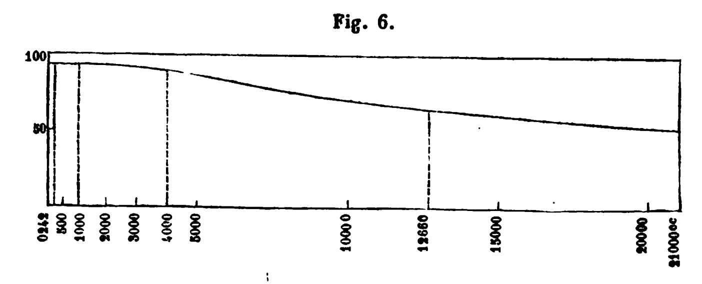
B)) Influence de la température. — Les expériences faites sur la vitesse des réactions ont montré qu'il y a ralentissement notable à zéro, et augmentation peu sensible du reste à 100 degrés, de ce que nous avons appelé la réaction immédiate. Ces résultats ne peuvent donc rendre compte de la non-production d'oxyde à zéro, même pour un grand excès du sel alcalin, dans les dissolutions concentrées, et il faut attribuer le phénomène à la cause déjà signalée : à l'excessive lenteur de l'action du carbonate alcalin sur le carbonate métallique à cette température. Quant à la production de l'oxyde dans la réaction à 100 degrés des deux sels en solution concentrée, elle s'explique par le retard inégal apporté aux deux réactions normale et secondaire : avec des équivalents égaux, ces actions se produisent simultanément dans le temps très-court nécessité par la diffusion ; avec un excès suffisant de sel métallique, 3 équivalents, la réaction secondaire est très-ralentie et l'action normale se produit seule.

Sels d'argent. — Des expériences moins complètes, faites sur l'azotate d'argent, ont montré que, toutes choses égales d'ailleurs, le ralentissement de la réaction avec la dilution pour des équivalents égaux, ou lorsque l'un des sels est en excès, est moindre qu'avec le manganèse. Au bout de six heures, la réaction $\frac{1}{100}$ $(1+1)$ correspondant à la dilution de $\frac{1}{21.100}$ du carbonate alcalin, après le mélange, renferme encore 42 pour 100 du carbonate de soude non combiné (*voir* la courbe *fig.* 6). Dans cette réaction, l'oxyde n'éprouvant pas d'altération sous l'influence de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 22.

l'oxygène de l'air, il semble qu'à un certain moment la réaction normale puisse être limitée par la réaction inverse;

Fig. 6.



de l'oxyde d'argent, mis en suspension dans une solution concentrée de bicarbonate de soude, donne, en effet, à la longue, un nuage blanc qui paraît être du carbonate d'argent. Ce serait l'explication des quantités assez notables de carbonate de soude retrouvées dans des réactions ayant duré plusieurs mois.

Sels de mercure et de fer. — C'est également à l'action du carbonate alcalin sur le carbonate de protoxyde de mercure que nous attribuons la production exclusive de l'oxyde à partir d'une certaine dilution ou pour un excès de sel alcalin. Nous expliquons aussi de cette manière la destruction, presque aussitôt après formation, des carbonates de bioxyde de mercure et de sesquioxyde de fer, destruction qu'une faible élévation de température accélère encore.

Sels de magnésie. — Quant aux hydrocarbonates de composition variable, appelés *magnesia alba,* dans lesquels Berzélius voyait plusieurs combinaisons définies d'hydrate et de carbonate ([1]), les études précédentes semblent indi-

---

([1]) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie,* t. III, p. 425.

quer que ce sont de simples mélanges dans lesquels la quantité d'hydrate varie avec la dilution, la proportion des réactifs et la température de la réaction; en faisant arriver du carbonate de soude en solution concentrée sur des morceaux de carbonate de magnésie logés dans le vide barométrique, nous avons observé un dégagement d'acide carbonique plus faible qu'avec les carbonates métalliques, mais qui ne laisse guère de doute sur l'action des deux carbonates.

II. — PHOSPHATES.

Les phénomènes observés dans la réaction des phosphates alcalins et des sels métalliques sont la confirmation de ce qui a été dit au sujet des carbonates : le phosphate neutre de manganèse $(MnO)^2, HO, PHO^5$, n'est pas décomposé par l'eau, même après un long contact; il se conserve sans altération sous le phosphate acide de soude, avec une altération très-légère et lente sous le phosphate neutre; mais il est immédiatement décomposé par le phosphate basique. Ce dernier corps a été préparé en ajoutant au phosphate neutre une quantité de soude légèrement inférieure à celle qui est nécessaire pour saturer la quantité d'acide phosphorique déterminée par un dosage spécial. On peut donc dire que c'est par suite de la tendance du sel alcalin à prendre une nouvelle quantité d'acide, aux dépens du phosphate métallique, qu'il y a production d'oxyde dans la réaction du phosphate basique de soude et des sels métalliques.

III. — BORATES ET SILICATES.

Rose a avancé que du tournesol légèrement acide, colorant une dissolution de borax, bleuit quand on étend d'eau la solution, par suite de la séparation de l'acide borique et

de la soude [1]; nous n'avons jamais pu reproduire cette expérience avec de l'eau parfaitement distillée et sans réaction alcaline : 2 grammes de borax dilués au $\frac{1}{10000}$ n'ont pu changer la couleur d'un tournesol très-sensible, que $0^{gr},001$ de soude suffisait pour bleuir. Nous avons donc la conviction qu'à la température ordinaire l'eau ne sépare pas l'acide borique de la soude; mais on sait qu'elle décompose avec une grande facilité les borates métalliques. Il suffit, en effet, de mettre de l'eau sur du borate de manganèse pour qu'il se transforme rapidement en oxyde; tandis que les solutions de borate neutre et de biborate de soude ne le décomposent que lentement et très-incomplétement, comme le ferait une solution d'acide borique. Ces remarques suffisent pour expliquer les réactions qui se produisent quand on fait varier, soit les proportions du borate alcalin neutre ou acide et du sel métallique, soit la dilution. Avec des solutions concentrées d'azotate, le borate de soude en excès donne constamment du borate d'argent pur qui reste inaltéré pendant longtemps; pour un excès de sel métallique, on obtient les oxydes brun ou violet, la dissolution métallique décomposant le borate à la manière de l'eau; aux grandes dilutions, il y a toujours production d'oxyde. En résumé, l'oxyde formé dans la réaction des borates alcalins et des sels métalliques est dû surtout à la décomposition d'une partie du borate métallique par l'eau de dissolution; le phénomène est donc tout différent de ce qui a lieu pour les carbonates et les phosphates.

Quant à l'oxyde produit dans la double décomposition des silicates alcalins et des sels métalliques, il résulte de nos expériences qu'il provient surtout de la réaction des silicates alcalins basiques avec lesquels on opère généralement sur les silicates métalliques. Ce serait donc analogue à ce qui se passe pour les carbonates.

---

(1) H. Rose, *Analyse chimique*, t. I, p. 659.

IV. — ACÉTATES.

La réaction de l'acétate neutre de soude sur le sulfate de manganèse présente les mêmes phénomènes que le carbonate de soude, et nous supposons que la production de l'oxyde est due à la formation du biacétate de soude aux dépens de l'acétate métallique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, on voit que les deux causes qui concourent à la production de l'oxyde dans la réaction des sels alcalins (carbonates, phosphates, etc.) et des sels métalliques sont :

1° *L'action des sels alcalins très-fixes sur les sels métalliques du même genre, au contraire peu stables, auxquels ils enlèvent de l'acide pour satisfaire leur alcalinité.*

On doit remarquer que la combinaison peut être plus lente que la décomposition, en sorte qu'une partie des produits de la décomposition échappe à la recombinaison ; c'est ainsi que la proportion du bicarbonate est inférieure à celle correspondant à l'oxyde produit, quand le dissolvant n'est pas en quantité assez grande pour retenir les produits gazeux de la décomposition.

2° *Le ralentissement très-grand de la réaction des corps à faible affinité, sous l'influence de la dilution pour des équivalents égaux, et dans les premiers temps de la mise en réaction pour un excès de l'un ou l'autre sel, ralentissement qui permet à l'action secondaire dont il vient d'être parlé de se produire.*

Ce ralentissement, sous l'influence de la dilution, a lieu même pour des sels dont les éléments ont des affinités énergiques. Dans les conditions de réaction définies ci-dessus, des solutions au $\frac{1}{1000}$ de sulfate de soude et de chlorure de ba-

ryum mélangées à équivalents égaux, renfermaient encore, après vingt-quatre heures, $\frac{1}{27}$ des sels non combinés, et ce n'est qu'au bout de quatre jours que le sulfate de soude avait entièrement disparu; pour le monosulfure de sodium et le sulfate de manganèse au $\frac{1}{10000}$, on a retrouvé, quatre jours après la mise en réaction, $\frac{1}{5}$ du sulfure non combiné; la réaction a été encore plus lente pour le sulfhydrate de sulfure (1).

Il faut donc tenir grand compte du temps nécessaire pour l'accomplissement des réactions dans les diverses opérations de l'analyse chimique, et l'on conçoit que de graves erreurs aient pu se commettre dans des déterminations fondées sur des pesées de précipités obtenus dans des dissolutions même assez concentrées.

Le présent travail peut aider à expliquer la formation d'un certain nombre de gisements d'oxydes dans la nature, où les carbonates alcalins ont joué un si grand rôle, et celle de roches ou de minéraux rubanés d'origine chimique, dont certaines parties, différemment colorées, le sont par des oxydes métalliques; enfin le ralentissement des réactions aux grandes dilutions permet de comprendre que des sels qui, par leur action mutuelle, sembleraient devoir s'exclure, peuvent coexister dans les eaux minérales, ce qui conduirait à modifier le groupement des éléments que l'analyse y fait découvrir. Qu'il nous soit permis de signaler, en terminant, le parti que l'industrie pourra tirer des indications renfermées dans cette étude, pour la préparation à l'état de pureté des sels qui s'obtiennent par double décomposition.

---

(1) Le monosulfure et le sulfhydrate de sulfure de sodium ont été préparés en mélangeant directement des quantités de soude et d'acide sulfhydrique répondant à la formule de ces composés.

NOTE A.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES CARBONATES MÉTALLIQUES PAR LA CHALEUR.

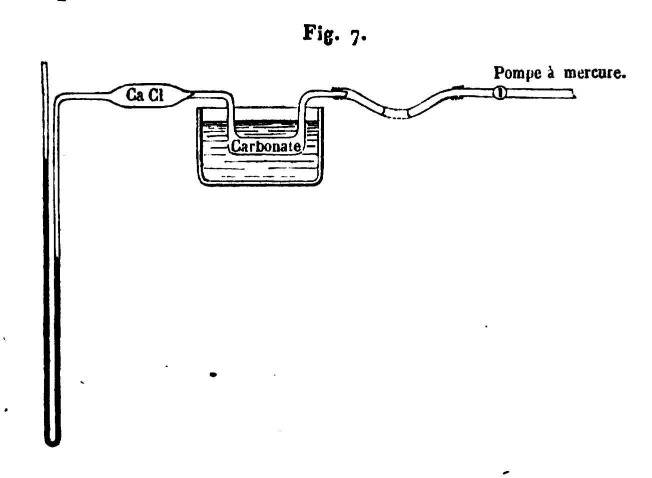
Afin de savoir s'il existe une relation entre la facilité avec laquelle un corps se décompose par la chaleur et l'énergie des actions secondaires dont il vient d'être question, nous avons fait dans le laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École normale (1), quelques recherches sur la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur. Cette étude n'étant pas terminée et devant faire l'objet d'un Mémoire spécial, nous ne rapporterons ici que les principaux résultats obtenus avec les carbonates de manganèse et d'argent, qui viennent corroborer certaines conclusions de notre travail.

Appareil. — La substance, desséchée aussi bien que possible, a été placée dans un tube de verre de 2 centimètres de diamètre, aux extrémités duquel sont soudés, à angle droit, deux tubes plus étroits communiquant, l'un avec un manomètre à siphon, l'autre avec la pompe à mercure de M. Alvergniat, qui permet de faire le vide et de recueillir les gaz (*fig.* 7); un renflement rempli de chlorure de calcium est ménagé entre le manomètre et le tube à décomposition, afin d'absorber les dernières traces d'humidité qui peuvent exister dans la substance. L'espace vide offert aux gaz était de 197 centimètres cubes. La partie du tube qui renfermait le corps plongeait dans un bain d'huile dont la température était rendue constante au moyen d'un régulateur de M. Friedel. Le corps étant placé dans l'appareil, on a fait passer pendant douze heures un

(1) Que l'éminent Auteur de la *Dissociation* reçoive ici l'expression de nos sentiments reconnaissants du bienveillant accueil qu'il nous a fait.

courant d'acide carbonique sec; puis on a rempli le manomètre et, élevant la température du bain à 80 degrés, on a pratiqué deux exhaustions avant d'observer les tensions, afin d'éliminer tout le gaz que la substance pulvérulente avait pu condenser.

Fig. 7.



Carbonate de manganèse. — Le carbonate de manganèse provenait de la réaction à équivalents égaux du carbonate de soude et du chlorure de manganèse : lavé par décantation un grand nombre de fois, il est parfaitement blanc; essoré dans l'étuve à 60 degrés et exposé un temps suffisant sous la cloche à chaux vive, la quantité d'acide carbonique qu'il renferme, déterminée avec un petit appareil de Rose, correspond aussi exactement que possible à celle d'oxyde rouge que fournit la calcination d'un même poids de carbonate.

16 grammes du précipité ont été successivement maintenus pendant plusieurs heures aux températures de 100, 150, 200, 100, 300 degrés; chaque échauffement a été précédé d'un refroidissement plus ou moins long; les expériences ont duré quatre jours. Dans ces conditions, on a observé les phénomènes suivants (*voir* les courbes,

fig. 8, qui représentent les tensions du gaz aux différents temps pour chaque échauffement).

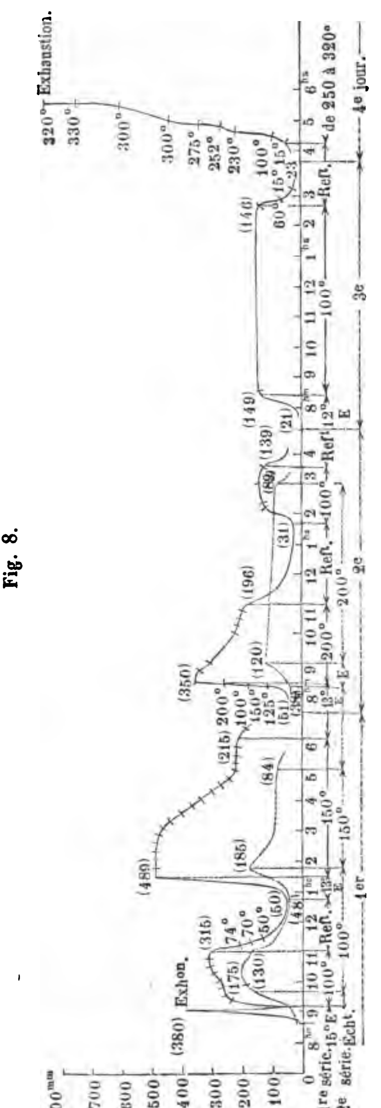


Fig. 8.

1° Le carbonate de manganèse se décompose d'une manière très-appréciable dès 70 degrés.

2° Jusqu'à 200 degrés, cette décomposition présente les caractères du phénomène auquel M. H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de *dissociation*, c'est-à-dire que, à une température donnée, la tension de l'acide carbonique atteint, au bout d'un temps plus ou moins long (1), une valeur (215 millimètres à 150 degrés), qui reste constante, du moins dans les limites de temps où l'on a opéré; et que, pendant la période de refroidissement, la tension du gaz revient peu à peu à sa valeur

(1) Nous devons rappeler que, dans l'expérience de M. Debray sur le carbonate de chaux, les tensions limites paraissent avoir été obtenues presque instantanément, tandis que dans les expériences que nous rapportons, il a souvent fallu chauffer plusieurs heures avant de les atteindre.

primitive, par suite de la recombinaison de l'acide carbonique et du protoxyde de manganèse.

3° La tension limite semble décroître avec la température; elle a été un peu plus faible à 200 degrés qu'à 150 degrés, ce qui peut être rapproché des observations de MM. Troost et Hautefeuille sur le sesquichlorure de silicium (1).

4° De 250 à 300 degrés, la force élastique de l'acide carbonique a augmenté constamment jusqu'à 2 atmosphères; comme le manomètre ne permettait pas d'aller au delà, on a supposé que la décomposition complète commençait; et ce qui tendrait à le faire croire, c'est que, pendant la période de refroidissement, la réabsorption a été très-faible, si l'on tient compte de la diminution de force élastique due au refroidissement de la portion de gaz plongée dans le bain. On a reconnu du reste que le corps, resté blanc ou blanc verdâtre jusqu'à 200 degrés, a bruni à partir de cette température; c'est que le protoxyde de manganèse a décomposé un peu d'acide carbonique pour se transformer en sesquioxyde, comme dans l'expérience de M. Debray sur la décomposition de l'acide carbonique par le protoxyde de fer. En effet, l'analyse des gaz recueillis après un échauffement assez court a donné 4,30 pour 100 d'oxyde de carbone dosé directement au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal; le gaz restant était de l'acide carbonique.

Indépendamment de ces résultats, conformes à ceux obtenus avec d'autres carbonates, et qui montrent surtout la grande facilité de décomposition du carbonate de manganèse, les expériences ont conduit à d'autres observations qui n'avaient pas été faites jusqu'à ce jour, et sur lesquelles nous nous arrêterons un instant.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 111.

1° Le corps, successivement échauffé à 100, 150, 200 degrés, a été porté de nouveau à 100 degrés, et l'on a trouvé que la tension limite du gaz (139 millimètres) est moins de la moitié de ce qu'elle était quand on a échauffé le corps pour la première fois à 100 degrés (315 millimètres); dans un troisième échauffement à 100 degrés, la tension limite de l'acide carbonique est restée à peu près la même (145 millimètres) qu'au second échauffement. Aucune exhaustion n'avait été pratiquée dans l'intervalle des trois opérations. Ce phénomène peut s'expliquer par des changements moléculaires que le recuit, dans les échauffements successifs, ferait subir au carbonate de manganèse; ainsi ces corps pulvérulents seraient susceptibles d'éprouver une série de modifications pseudo-allotropiques, modifiant quelques-unes de leurs propriétés, et notamment la décomposition, et il semble que, avec des moyens calorimétriques suffisamment précis, on reconnaîtrait que la décomposition du carbonate de manganèse plus ou moins recuit exige des quantités de chaleur différentes. Quoi qu'il en soit, constatons qu'*un échauffement prolongé amène insensiblement le corps à un état plus stable, qui pourrait, du reste, se détruire à la longue.*

2° Avant que le carbonate ait subi cette sorte de recuit, si on l'échauffe successivement à 100, 150, 200 degrés, on observe que, pendant la période d'accroissement de la température du bain, la force élastique du gaz peut atteindre une valeur de plus du double (489 millimètres) de celle à laquelle elle s'arrêtera après un long échauffement (215 millimètres (*voir* les courbes, *fig.* 8); que ce maximum est d'autant plus grand que l'échauffement du bain a été plus rapide, et que, pour un échauffement très-lent, la tension croît d'une manière continue jusqu'à sa valeur limite; qu'à partir du moment où la température est stationnaire, la force élastique décroît pendant un temps assez long jusqu'à cette limite, que l'on a seule considérée jusqu'ici; qu'enfin

ces périodes d'exaltation de la force élastique pendant l'accroissement de température ne se produisent pas quand le corps a été déjà échauffé plusieurs fois. L'explication de ces phénomènes paraît devoir être rapprochée de ce qui a été dit plus haut sur la stabilité plus grande du corps après un long échauffement. Dans l'accroissement rapide de température, les molécules ne pouvant prendre cet état d'équilibre stable vers lequel elles tendraient à une température constante, sont moins aptes à résister à la décomposition, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de gaz décomposé dans un temps donné. Quand la température devient stationnaire, l'état d'équilibre s'établit peu à peu, mais on conçoit qu'il faille un temps assez long pour que la combinaison s'opère entre des molécules très-distantes et inégalement échauffées.

3° Remarquons enfin que, à partir du moment où la période de plus grande stabilité du carbonate est atteinte, la recombinaison pendant le refroidissement peut être telle, que la force élastique de l'acide carbonique devienne moindre que ce qu'elle était avant l'échauffement, si toutefois il y a un excès d'oxyde antérieurement produit : après l'échauffement à 200 degrés, un refroidissement de trois heures a réduit à 31 millimètres la force élastique, qui était de 51 millimètres avant l'échauffement, et la force élastique de 31 millimètres a été réduite à 21 millimètres dans le refroidissement qui a suivi un échauffement à 100 degrés (*voir* les courbes, *fig.* 8). Dans toutes ces expériences, on a, bien entendu, tenu compte des variations de la pression barométrique.

Pour terminer ce qui a trait au carbonate de manganèse, nous mentionnerons les résultats d'une expérience faite sur $3^{gr},5$ de matière seulement, dans un appareil analogue à celui décrit, mais pour lequel l'espace vide offert aux gaz n'était que de 51 centimètres cubes au lieu de 197 (*voir* les courbes en pointillé, *fig.* 8). Dans ces

conditions, les tensions limites ou maximum de l'acide carbonique ont été inférieures de plus de moitié à ce qu'elles étaient avec les 16 grammes de matière : ce qui semble indiquer une influence de la surface du corps soumis à la décomposition, comme M. Lemoine l'a admis dans son beau travail sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore [1].

Carbonate d'argent. — Les expériences sur la décomposition du carbonate d'argent ont été précédées de l'étude de la décomposition de l'oxyde ; il pouvait, en effet, arriver que les décompositions de l'oxyde et du carbonate fussent simultanées. On a reconnu que, jusqu'à 250 degrés, la tension de l'oxygène fourni par l'oxyde est très-faible, inférieure à 15 millimètres ; la décomposition complète de l'oxyde d'argent s'est produite entre 250 degrés et 300 degrés.

L'étude de la décomposition du carbonate d'argent entre 100 degrés et 250 degrés a donné des résultats beaucoup moins nets et sensiblement différents de ceux du carbonate de manganèse. Tandis que dans les expériences préliminaires, où se trouvaient placées, dans deux tubes identiques, des quantités équivalentes d'oxyde et de carbonate d'argent, 5 grammes environ, l'oxyde dans une atmosphère d'acide carbonique à la pression ordinaire, le carbonate dans le vide fait sur l'acide carbonique, on avait vu les colonnes de mercure des manomètres marcher l'une vers l'autre et s'arrêter à la tension de 125 millimètres pour la température de 150 degrés, puis varier de concert aux températures de 200 et 225 degrés, ce qui était caractéristique de la dissociation ; quand on a repris ces expériences sur 13 grammes de carbonate d'argent, en les portant successivement à 125,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV ; 1871.

175, 200, 225 degrés, la recombinaison pendant le refroidissement a été nulle ou assez faible; d'un autre côté, l'exaltation de la force élastique de l'acide carbonique, pendant l'accroissement de la température du bain, ne s'est montrée qu'à 200 degrés; jusque-là la tension avait augmenté d'une manière constante pendant l'échauffement du bain et pour une même température, et s'était arrêtée à une limite notablement inférieure à celle donnée par le carbonate de manganèse dans les mêmes conditions. La décomposition complète a eu lieu à 225 degrés.

On peut rapprocher cette différence, dans la facilité de décomposition des deux carbonates, du fait que dans la double décomposition la proportion d'oxyde donnée par un même excès de carbonate alcalin à la température ordinaire est plus grande pour le manganèse que pour l'argent.

Toutes ces expériences, qui mettent en évidence l'extrême facilité de décomposition des carbonates métalliques, imposent de n'accepter qu'avec la plus grande réserve les résultats des analyses sur lesquelles H. Rose a fondé sa théorie des hydrocarbonates : l'éminent chimiste n'a donné, en effet, aucune indication sur la manière dont il séchait ses précipités. Nous avons pris la précaution d'essorer les matières dans l'étuve à 50 ou 60 degrés, et d'achever la dessiccation par une longue exposition sous la cloche à chaux vive; c'est dans ces conditions seulement que l'on peut être assuré qu'il ne s'est pas dégagé d'acide carbonique pendant le séchage.

NOTE B.

SUR LA VITESSE DE LA RÉACTION EN FONCTION DU TEMPS ÉCOULÉ DEPUIS LE MÉLANGE DES DEUX DISSOLUTIONS SALINES.

La courbe (*fig.* 3), qui représente les quantités de soude combinées au bout de différents temps, à partir de la mise en réaction d'équivalents égaux de carbonate de soude et de sulfate de manganèse à la dilution de $\frac{1}{1000}$, peut être représentée par une formule simple, si l'on admet, avec Graham et Bizio [1], qu'un corps dissous dans un liquide s'y diffuse à la manière des gaz dans un espace vide, que les mouvements de ses molécules sont de la même nature, et que la combinaison n'a lieu que lorsque les molécules de l'un des sels passent dans une sphère d'activité composée, dont le rayon dépend de la nature et de la quantité des corps dissous, et peut-être du dissolvant.

Soient A et A' les deux corps dissous, N et N' le nombre de leurs molécules à un moment donné dans un volume constant, v et v' les vitesses de leurs molécules dans le mouvement constituant la dissolution, ρ le rayon d'activité composé des deux corps, λ, λ' les distances moyennes de deux molécules, c'est-à-dire le côté des cubes aux sommets desquels on peut les supposer réparties; le volume du liquide restant le même b^3, on a $N\lambda^3 = N'\lambda'^3 = b^3$.

Clausius a montré que l'on peut considérer les molécules de A en repos, à condition de supposer les molécules de A' animées d'une vitesse $u = v + \frac{1}{3}\frac{v'^2}{v}$ si $v' < v$, et $u = v' + \frac{1}{3}\frac{v^2}{v'}$ si $v < v'$ [2]. Or la probabilité qu'une molécule A', dans un parcours λ, pénètre dans la sphère d'activité composée,

---

(1) Bizio, *Dynamique chimique.*

(2) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française, 2e vol., p. 224, Note.

que l'on suppose exister autour de la molécule A, est $\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}$ (¹),
et, dans le temps dt, elle sera

$$\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\frac{udt}{\lambda} = \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}udt.$$

Le nombre de molécules combinées dans le temps dt sera donc

$$N'\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}udt, \quad \text{ou} \quad NN'\frac{\pi\rho^2}{b^3}udt;$$

on peut donc écrire

$$dN = dN' = -NN'\frac{\pi\rho^2}{b^3}udt,$$

c'est-à-dire que si $N = N'$, le cas où les corps sont en quantités chimiquement équivalentes, et si N_0 représente le nombre primitif de molécules

$$dN = -N^2\frac{\pi\rho^2}{b^3}udt,$$

d'où

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = \int_0^t \frac{\pi\rho^2}{b^3}udt, \quad \text{soit} \quad \frac{N_0 - N}{NN_0} = \int_0^t \frac{\pi\rho^2}{b^3}udt,$$

ou

$$\frac{N_0 - N}{N} = A\int_0^t \rho^2 udt, \quad \text{ou enfin} \quad \frac{d\frac{N_0 - N}{N}}{dt} = A\rho^2 u,$$

b^3 étant constant.

Or, si l'on construit la courbe continue correspondant aux données de l'expérience, et que l'on mesure d'après cette courbe les valeurs successives de $\frac{\Delta\frac{N_0-N}{N}}{\Delta t}$, on recon-

(¹) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction française, 2ᵉ vol., p. 227, Note.

naît que ces valeurs sont sensiblement proportionnelles à N, c'est-à-dire que $A\rho^2 u = \frac{1}{2} KN$ par exemple.

On a donc

$$-\frac{dN}{N^2} = \frac{1}{2} KN dt, \quad \text{ou} \quad -\frac{2dN}{N^3} = K dt;$$

d'où

$$\frac{1}{N^2} - \frac{1}{N_0^2} = Kt,$$

et, en supposant $N_0 = 1$,

$$\frac{1}{N^2} - 1 = Kt;$$

la moyenne des valeurs de $\frac{\frac{1}{N^2} - 1}{t}$, déduites des expériences (*voir* le tableau VI, p. 266), donne $K = 13,50$, et la formule qui représente la marche des phénomènes serait

$$\frac{1}{N^2} - 1 = 13,50 \times t.$$

On a tracé en pointillé (*fig.* 3) la courbe représentée par cette formule, et l'on voit qu'elle diffère très-peu de celle donnée par les résultats de l'expérience; cette formule empirique donne donc la loi de ralentissement de la réaction, mais seulement à partir de la dilution $\frac{1}{1000}$, pour laquelle on peut considérer le premier acte de la dissolution, c'est-à-dire la répartition homogène des différentes molécules dans le liquide comme rapidement obtenue.

Il n'en est pas ainsi dans la deuxième série d'expériences, dans laquelle on a fait varier la proportion des deux sels mêlés à des dilutions différentes. La répartition des molécules salines de la dissolution concentrée doit être très-imparfaite, même après l'agitation, et c'est au retard qu'éprouve l'établissement des mouvements constituant

la dissolution proprement dite que nous attribuons le ralentissement de la réaction dans les premiers temps du mélange.

LÉGENDE DES FIGURES 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

Fig. 1. — Réaction immédiate du carbonate de soude et du sulfate de manganèse; équivalents égaux, même dilution de chaque sel. — Les abscisses représentent les volumes d'un poids de $0^{gr},1$ de carbonate de soude après le mélange des solutions; les ordonnées, la proportion pour 100 de carbonate alcalin, entré en combinaison.

Fig. 2. — Réaction immédiate du carbonate de soude et du sulfate de manganèse; équivalents égaux, même dilution de chaque sel. — Influence sur la réaction de différentes quantités de sulfate de soude mélangé au carbonate. Les abscisses représentent le nombre d'équivalents de sulfate de soude; les ordonnées, la proportion de carbonate de soude entré en combinaison.

Fig. 3. — Réaction au bout de différents temps du carbonate de soude et du sulfate de manganèse; équivalents égaux, même dilution $\frac{1}{1000}$. — Les abscisses représentent les temps écoulés depuis la mise en réaction; les ordonnées de la courbe en traits pleins, la proportion des quantités de carbonate de soude entré en combinaison. La courbe en traits interrompus répond à la formule $\frac{1}{N^2} - 1 = 13,50t$ de la Note B.

Fig. 4. — Réaction du carbonate de soude et du sulfate de manganèse, excès du sel métallique. La dilution est $\frac{1}{10}$; celle du carbonate alcalin, dont l'équivalent pèse $0^{gr},1$, est calculée de façon que, après le mélange, le volume du liquide soit de 242 centimètres cubes. — Les abscisses représentent le nombre d'équivalents du sel métallique, les ordonnées les quantités de carbonate alcalin entré en combinaison.

Fig. 5. — Réaction du carbonate de soude et du sulfate de manganèse; excès du sel alcalin. La dilution de ce sel est $\frac{1}{10}$; celle du sel métallique est calculée de façon que, après le mélange, le volume du liquide soit de 242 centimètres cubes. — Les abscisses représentent le nombre d'équivalents du sel alcalin, les ordonnées, la proportion de carbonate alcalin entré en combinaison.

Fig. 6. — Réaction, au bout de six heures, du carbonate et de l'azotate d'argent. Équivalents égaux, même dilution de chacun des sels. Les abscisses représentent les volumes d'un poids de $0^{gr},1$ de carbonate de soude après le mélange, les ordonnées les quantités de carbonate de soude entré en combinaison.

Fig. 7. — Appareil pour étudier la décomposition des carbonates métalliques.

Fig. 8. — Courbes représentant les variations de tension de l'acide carbonique provenant de la décomposition du carbonate de manganèse. Ces courbes sont placées dans l'ordre où les expériences ont été faites. — Les abscisses représentent les temps des échauffements (échelle de $0^{m},01$ pour une heure), les ordonnées les forces élastiques observées (échelle de $0^{m},01$ pour 100 millimètres). Les températures sont indiquées au-dessous des temps pendant lesquels elles ont été maintenues. La courbe en traits pleins répond à la décomposition de 16 grammes de substance, dans un appareil de 197 centimètres cubes de capacité; la courbe en traits interrompus, à la décomposition de $3^{gr},50$ de substance, dans un appareil de 51 centimètres cubes de capacité.

MÉMOIRE SUR LA TREMPE DU VERRE
ET
EN PARTICULIER SUR LES LARMES BATAVIQUES;

PAR M. VICTOR DE LUYNES.

Présenté à l'Académie des Sciences le 10 février 1873.

On a remarqué depuis longtemps les effets singuliers que la trempe produit sur le verre. Les phénomènes qui accompagnent la rupture des larmes bataviques ont surtout attiré l'attention des physiciens, et sont reproduits chaque année dans les cours publics.

Jusqu'à présent, on s'est attaché à constater les faits plutôt qu'à les expliquer, ou, du moins, les interprétations qu'on en a données sont insuffisantes et même en opposition complète avec les résultats de l'expérience; c'est pour essayer d'éclaircir cette question délicate, qui intéresse à la fois la Physique et la fabrication du verre, que j'ai entrepris les recherches dont je vais rendre compte; mais je rappellerai auparavant l'état actuel de la science sur ce point.

M. Daguin rapporte (¹) sur les larmes bataviques des détails intéressants qu'il a extraits du *Journal des voyages* de Monconys, et qu'il a reproduits en résumé dans un article du *Magasin pittoresque* (année 1850).

On lit en effet dans Monconys (²) :

« Entre les diverses expériences philosophiques pour lesquelles M. de Monconys a témoigné de la curiosité, celle des larmes de verre n'a pas été la moindre; c'est pourquoi, comme il en est souvent fait mention dans ses voyages, et qu'il peut arriver que la plupart des lecteurs n'en auront

(¹) DAGUIN, *Traité de Physique*, t. I, p. 400.

(²) *Journal des voyages de* MONCONYS, Lyon 1866, seconde édition, p. 163. *Voir* aussi p. 25.

point vu ni même ouï parler, nous avons trouvé bon de rapporter ici les premières lettres que M. de Monconys écrivit de Paris à un de ses amis, parce qu'elles donneront un grand jour à ce qui en a été dit. »

Voici la première lettre relative à l'origine des larmes bataviques.

Extrait d'une lettre de M. de Monconys, escrite de Paris.

« J'ay appris de M. de Sorbières, ce qui me fut confirmé par MM. Blondel et Pequet, que M. Chanut, résident de Suède, aurait fait voir des larmes de verre toutes solides venues de Hollande, desquelles on n'en aurait pas pu casser une avec un marteau, et néanmoins les rompant par l'extrémité aiguë ou la pointe, ce qui est assez aisé avec les doigts, d'abord toute la larme se pulvérise d'elle-même plus subtilement que si on l'avait pilée dans un mortier. Personne ici n'en peut imaginer la raison. Je vous prie d'y rêver et de m'en faire savoir votre avis, dont j'espère beaucoup. Cela me fait souvenir de ce que l'on conte du bouclier de Minerve fait par Phidias, où il avait mis la statue avec tant d'adresse qu'en l'ostant tout le bouclier tombait en pièces. Je vous prie de saluer M. de Servière de ma part, de lui communiquer cette nouvelle, afin d'avoir ainsi son opinion sur la cause de cet effet, et le prier d'avoir pitié de ma paresse. »

Dans une seconde lettre écrite à M. Regnault, de Monconys raconte que M. de Mommor, chez lequel logeait M. Gassendi, lui procura par une faveur tout extraordinaire l'honneur d'entrer dans l'Académie pour assister à la rupture d'une larme batavique que M. de la Chambre avait eue de M. Chanut. Enfin il rapporte dans une troisième lettre que la larme, qui s'était rompue quand on avait brisé la queue, avait résisté au choc d'un marteau et à l'action du diamant.

On trouve dans le même Ouvrage toutes les hypothèses faites pour expliquer le phénomène.

L'histoire des larmes bataviques est racontée par Merret de la manière suivante ([1]) :

« Le prince Rupert est le premier qui ait apporté d'Allemagne en Angleterre cette espèce de larme de verre. Il la montra au Roi, qui en fit part à la Société royale du collége de Gresham. La Société nomma sur-le-champ un Commissaire dont le Rapport suivant fut mis sur les registres ([2]) :

Le Rapport fait à la Société par Robert Maray, en 1661, constate toutes les propriétés des larmes bataviques, leur dureté, leur résistance à la rupture lorsqu'on les frappe avec un marteau sur la partie renflée, le choc produit par leur explosion, qui a lieu même lorsqu'on enveloppe la larme de colle forte ou de ciment; dans ce dernier cas, les particules de verre sont groupées en flocons, quelquefois de figure conique, et si friables, qu'il est facile de les réduire en poudre. La colle-forte, épaisse d'un pouce, est mise en morceaux comme il arrive à une grenade dont on se sert à la guerre.

Le 22 mai 1843, M. Séguier répéta devant l'Académie des Sciences l'expérience de M. Sorel déjà indiquée par Rellani, et qui consiste à briser un vase plein d'eau en faisant éclater une larme batavique plongée dans le liquide. M. Séguier fit remarquer que l'effet produit est le même que celui qu'on obtient en faisant passer une balle lancée par une arme à feu, de haut en bas, dans un cylindre de verre fermé par un fond de parchemin et rempli d'eau ([3]).

Enfin M. L. Dufour a présenté, le 15 février 1869, à

([1]) MERRET et KUNCKEL, *Art de la verrerie de Néri*, p. 287; 1752.
([2]) Voir *Collection académique*, t. VI, p. 261, éphémérides d'Allemagne.
([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 1116; 1843.

l'Académie des Sciences ([1]) un travail sur le développement de chaleur qui accompagne l'explosion d'une larme batavique.

Voici comment les Auteurs que je viens de citer expliquent l'explosion des larmes bataviques. Lorsque la goutte de verre fondu est projetée dans l'eau froide, la couche extérieure se solidifie, tandis que la masse intérieure du verre reste rouge et chaude pendant quelque temps. Cette masse intérieure, fortement dilatée par la chaleur, mais adhérente à la couche extérieure solidifiée, est forcée de conserver un volume plus grand que celui qu'elle aurait pris si toute la larme s'était refroidie lentement. De là un état de dilatation forcée qui ne se maintient que par la résistance de la couche extérieure, de telle sorte qu'en brisant un point de cette couche extérieure sa résistance disparaît, et l'équilibre instable de la masse intérieure, brusquement rompu, détermine l'explosion de la larme.

M. L. Dufour ([2]) compare une larme batavique à une enceinte rigide dans l'intérieur de laquelle des barres portées à une haute température auraient été fixées aux parois, ces barres étant d'ailleurs en nombre considérable, enchevêtrées les unes dans les autres, et reliées entre elles par d'innombrables soudures. Durant le refroidissement, toutes ces barres se contractant subiraient une traction de la part de l'enceinte invariable; elles seraient étirées et tout ce système ne serait évidemment pas dans un état d'équilibre stable. Dans une larme batavique, les particules infiniment petites et infiniment nombreuses de verre jouent le rôle des barres dont il vient d'être question, et se contractent au moment de la rupture.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 398; 1869.

([2]) *Loco citato.*

Enfin Berzélius [1], parlant des larmes bataviques et des fioles philosophiques, dit qu'on peut se faire une idée sensible de ce qui a lieu dans ce cas par ce qui arrive à un morceau d'étoffe fortement tendu, qui résiste à la tension tant qu'il conserve son intégrité, mais qui se déchire à la moindre fissure qu'on y pratique avec des ciseaux ou avec un couteau.

Il résulterait des citations précédentes qu'il suffirait de rompre l'équilibre en un point quelconque d'une larme batavique pour déterminer sa rupture, et que toute la force de ressort à laquelle on attribue la production du phénomène résiderait dans la dilatation forcée des parties intérieures dont les couches extérieures serviraient seulement, par leur solidité et leur forme, à empêcher le rapprochement.

Les expériences que j'ai présentées à l'Académie semblent prouver au contraire que les effets produits par les larmes bataviques sont dus principalement à l'état particulier des couches extérieures, et que, dans le cas d'une larme de dimension ordinaire, la masse intérieure du verre ne joue aucun rôle ou ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire dans le phénomène.

Je rappellerai d'abord un fait bien connu : c'est que le verre brusquement refroidi, c'est-à-dire trempé, reste dans un état de dilatation plus grand que si le refroidissement s'était opéré avec lenteur. Une lame de verre à faces parallèles et chaudes se courbe et devient convexe du côté de la surface trempée; ce fait s'observe toujours quand on fend les manchons soufflés qui servent à fabriquer les vitres. Les faces planes d'un prisme de verre deviennent aussi convexes par la trempe.

D'autre part, comme en brisant l'extrémité de la queue d'une larme on produit dans le verre trempé des vibrations

---

[1] *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. III, p. 237; 1847.

dont il est impossible d'apprécier l'effet, j'ai substitué à ce moyen mécanique l'emploi d'un agent chimique, l'acide fluorhydrique, dont on peut modérer l'action à son gré, et qui permet de détruire à volonté et sans secousse la partie de la larme que l'on veut attaquer.

Cela posé, voici les épreuves auxquelles j'ai soumis les larmes bataviques :

Je suspends à l'aide d'un fil et par le gros bout une larme au-dessus d'un vase de platine plein d'acide fluorhydrique, de manière que l'extrémité de la queue plonge dans l'acide. La queue est rongée par l'acide, et, à mesure qu'elle se dissout, je descends le fil de telle sorte qu'une nouvelle portion de la queue soit immergée dans le liquide. En continuant ainsi, j'ai vu qu'il était possible de dissoudre entièrement la queue des larmes bataviques, sans en déterminer l'explosion; mais lorsqu'on arrive au col de la larme, c'est-à-dire au point de divergence de la poire, l'équilibre est toujours rompu. Le plus généralement la larme se sépare en une infinité de fragments qui tombent dans l'acide sans produire d'explosion; pour les grosses larmes ou les larmes très-fortement trempées, la désagrégation est quelquefois accompagnée de bruit, comme dans le cas d'une rupture brusque.

Réciproquement, je plonge une larme dans l'acide fluorhydrique par la partie renflée, de manière à maintenir en dehors de l'acide la queue tout entière et la partie du col dont la dissolution produit la rupture de la larme. L'acide ronge peu à peu les différentes couches du verre, et, au bout d'un temps suffisant, la larme est complétement dissoute, sans qu'il se soit produit d'explosion, et la queue reste tout entière intacte avec l'origine du col (*fig.* 5, *Pl. I*).

Ces deux expériences prouvent d'abord que la stabilité de la larme dépend surtout de l'existence des parties de verre qui constituent l'origine du col, et, en second lieu, qu'en respectant ces parties, on peut enlever successivement toutes

les couches extérieures de la larme sans que la rupture ait lieu, ce qui semble bien annoncer que l'existence de ces couches n'est pas nécessaire au maintien de l'équilibre.

Or, pour obtenir une larme batavique, on prend à l'extrémité d'une canne du verre très-chaud ou très-liquide, et l'on en laisse tomber brusquement une goutte dans l'eau froide ; les couches extérieures se solidifient immédiatement, par suite du refroidissement subit qu'elles éprouvent, tandis que l'intérieur reste rouge et met un certain temps à se refroidir, à cause de la mauvaise conductibilité du verre pour la chaleur ; la larme peut donc être considérée comme formée par la superposition de couches de verre inégalement trempées, et, par suite, inégalement dilatées.

Les couches extérieures plus fortement trempées sont les plus dilatées, et les couches qui viennent ensuite le sont de moins en moins, à mesure qu'on approche des parties centrales de la larme. Les couches extérieures soudées les unes aux autres et maintenues par la résistance des couches intérieures ne peuvent céder à la force de ressort qui les sollicite que si, par une cause quelconque, elles sont rendues toutes ensemble libres de revenir à leur position première. Or il résulte de la forme de la larme que toutes ces couches inégalement tendues viennent se réunir à l'origine du col, de sorte qu'en détruisant le col ce point commun de résistance disparaît et, comme elles sont sollicitées à se déplacer suivant les mêmes directions, leurs actions de ressort s'ajoutent et déterminent la rupture de la larme. En un mot, on peut comparer la larme à une série de poires de caoutchouc superposées, gonflées sous pression et soudées, se réunissant toutes par leurs cols qui seraient assujettis par une seule ligature. Il est clair qu'en détruisant la partie commune à tous les cols, l'équilibre du système serait détruit, tandis qu'on pourrait couper successivement chaque poire sans détruire le tout, les poires intérieures maintenant l'équilibre du système.

On s'expliquerait ainsi pourquoi la dissolution du col d'une larme la détruit, et pourquoi elle se maintient au contraire quand on enlève successivement les couches supérieures, les couches intérieures formant un système stable semblable au premier.

Mais, si cette hypothèse est exacte, il en résulterait qu'on peut faire éclater une larme en la coupant par le gros bout, de manière à rendre libres toutes ensemble, mais à l'autre extrémité, les couches de verre inégalement trempées, et c'est, en effet, ce qui a lieu et ce qui peut se réaliser de deux manières :

1° On use sur le plateau d'un tour l'extrémité renflée d'une larme; on peut en enlever ainsi une plus ou moins grande longueur, mais à un certain moment, sans doute quand on a attaqué un nombre suffisant de couches actives, la rupture a lieu.

2° On scie à l'aide de l'émeri et d'un fil de fer une larme vers la grosse extrémité; on peut la fendre jusqu'à la moitié environ sans la briser, mais si l'on va plus loin la rupture a lieu.

En dissolvant une larme dans l'acide fluorhydrique et en préservant l'origine du col, on arrive à enlever toutes les couches extérieures, et le noyau qu'on obtient ne se brise plus lorsqu'on casse le bout de la larme; on peut même l'écraser sous un marteau : il se sépare sans bruit comme du verre non trempé, en fragments irréguliers. Si l'acide n'a pas enlevé une épaisseur de verre assez grande, à partir de la surface, les propriétés de la larme persistent, mais avec une intensité qui décroît à mesure que l'épaisseur de la couche extérieure enlevée augmente.

Les faits précédents s'expliquent par l'existence de couches extérieures inégalement trempées, et ils montrent que ces couches seules contribuent à l'effet de rupture.

Si les tensions inégales des couches superposées déterminent la rupture par leurs effets de ressort, lorsqu'on

les rend libres de se détendre, les molécules de verre de chaque couche doivent se déplacer en sens inverse suivant que la rupture a lieu du côté de la queue ou du gros bout, et il doit en résulter une différence dans l'arrangement de ces molécules après la rupture. En effet, en considérant une section plane transversale de la larme, les parties centrales qui appartiennent aux couches qui ne sont pas ou qui sont peu trempées ne doivent pas se déplacer, tandis que les molécules situées sur les bords de la section doivent se déplacer d'autant plus que les couches dont elles font partie sont plus tendues. La section plane après la rupture aura donc l'apparence de la surface d'un cône tronqué, et le sommet de ce cône sera dirigé du côté de la queue ou du gros bout, suivant que les couches trempées auront été mises en liberté du côté de la queue ou du gros bout.

Pour vérifier ces conséquences, j'encastre à moitié les larmes dans du plâtre (*fig.* 15, *Pl. I*) en laissant dépasser la queue, de sorte qu'une partie de la larme soit seulement plongée dans le plâtre (un peu plus de la moitié de leur épaisseur); j'attaque la queue par l'acide fluorhydrique, ou je coupe le gros bout à la scie. Après la rupture, les fragments maintenus par le plâtre restent juxtaposés.

Quand ce plâtre est frais, on peut l'enlever avec un peu de soin et la larme s'offre dans l'état représenté par la *fig.* 1, *Pl. I.*

En séparant délicatement l'ensemble de la larme en plusieurs fragments, on voit nettement qu'elle se compose alors de petits chapeaux coniques, tronqués, emboîtés les uns dans les autres.

La *fig.* 2 montre une larme dont la queue a été rongée à l'acide; les sommets du cône sont dirigés vers la queue.

La *fig.* 3 représente une larme sciée par le gros bout en *a*, et les sommets sont dirigés en sens inverse du précédent.

Enfin, dans la *fig.* 4, on voit une larme sciée par le mi-

lieu et qui offre de chaque côté du trait de scie *a* la disposition conique, mais avec des directions contraires.

On peut, du reste, vérifier le mode de cassure sans séparer les fragments de verre agglomérés; car ces derniers forment des espèces d'écailles soulevées dans un sens ou dans l'autre suivant la position du plan de rupture, de sorte qu'en promenant le doigt sur la surface de la larme brisée le doigt glisse ou est arrêté, suivant le sens de soulèvement de ces écailles.

Il est presque inutile d'ajouter que le retrait des molécules ne se produit pas seulement suivant la longueur de la larme, mais dans tous les sens; c'est à cause de cela que le verre se sépare en une multitude de fines aiguilles dont le groupement prend la forme dont je viens de parler.

D'autres faits viennent confirmer le mode de structure que j'attribue aux larmes bataviques.

Ainsi il m'est arrivé souvent, en rongeant une larme par l'acide, de voir la queue se désagréger en même temps que les couches voisines de la surface. On obtient alors une larme ayant la forme de la *fig.* 6; cela provient de la manière dont se forme la larme, la queue étant surtout le prolongement des couches extérieures. C'est en opérant ainsi que j'ai pu obtenir des noyaux tout à fait inertes.

Les grosses baguettes ou tubes pleins, en verre trempé, présentent des phénomènes semblables à ceux qui sont offerts par les larmes bataviques.

En les chauffant par un bout, ils se brisent souvent dans toute leur longueur en présentant la cassure conique en aiguilles. M. Friedel m'a donné un très-bel échantillon de ce genre et dont la *fig.* 13 indique la disposition. Les constructeurs d'instrument en verre ont souvent observé ce fait.

Si l'on coule dans l'eau des fils de verre plus ou moins gros en opérant comme pour faire des larmes, ils se solidifient en spirales quelquefois très-longues et toujours

fortement tordues (*fig.* 11); ces fils, qui demandent à être maniés avec précaution s'ils sont gros, possèdent une tension très-forte, provenant de la trempe des couches superficielles, de sorte qu'en rongeant ces spirales ou ces tubes tordus sur une partie de leur épaisseur ils font explosion comme les larmes.

En encastrant ces tubes dans du plâtre et les sciant par le milieu, on observe à droite et à gauche du trait de scie la disposition conique en écailles de sens inverse.

La *fig.* 12 représente l'un de ces tubes, scié en *a*.

La *fig.* 13 représente l'échantillon que m'a donné M. Friedel et qui a été dessiné en opposant deux fragments pour mieux faire comprendre ce qui se passe dans le cas que je viens d'indiquer.

Quand les fils trempés sont très-fins, ils sont alors très-fortement tordus et il suffit souvent d'en tremper une extrémité dans l'acide fluorhydrique pour que l'explosion ait lieu instantanément au contact de l'acide.

Lorsqu'on étire des masses de verre à la canne pour en faire les tubes ou les baguettes, il reste à l'extrémité des cannes de grosses poires en verre ayant la forme de larmes volumineuses et dont le poids peut atteindre 1 kilogramme environ. Séparées de la canne, ces larmes se brisent en se refroidissant, comme des larmes sciées par le gros bout, en présentant la cassure conique, les sommets dirigés vers le gros bout.

La *fig.* 14 représente une de ces masses de verre, qui provient de l'usine de MM. Appert frères, à la Villette.

Un des fragments de cette larme m'a offert un phénomène curieux. Je l'avais rapporté de la Villette à mon laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers, et il s'était divisé en route en plusieurs fragments.

L'un de ces fragments, du poids de 100 à 150 grammes, pressé entre les doigts, s'échauffa subitement; la température pouvait s'être élevée à 40 ou 50 degrés, ce qui con-

firme les faits avancés par M. Léon Dufour relativement au dégagement de chaleur produit au moment de la rupture, qui a lieu aussi, comme on le sait, avec dégagement de lumière.

J'ai rongé des larmes bataviques par l'acide en arrêtant l'expérience de temps en temps, et j'ai déterminé la densité des noyaux successivement obtenus. La densité paraît être moindre vers le milieu de la larme qu'à la surface. Je ne donne ce résultat que sous toutes réserves : s'il était exact, le verre dans l'intérieur de la larme serait dans un état forcé analogue à celui que M. Berthelot a observé pour les liquides dans certains états de dilatation forcée.

J'ajouterai que les bulles que l'on remarque dans les larmes ne sont qu'accidentelles ; et ne sont pas dues à la contraction du verre ; elles existent au moment où la larme se fait et avant le refroidissement, comme le prouve la forme allongée des bulles qui se trouvent dans beaucoup de larmes (*fig.* 7, 8, 9, *Pl. I*).

Enfin M. Feil m'a remis une larme représentée *fig.* 10; cette larme, faite en crown léger, s'est brisée partiellement au moment de sa solidification, et elle laisse bien voir la structure lamellaire provenant de la différence de trempe et de dilatation des couches superposées.

Toutes les expériences que je viens de décrire ont été faites avec des larmes préparées dans de bonnes conditions, c'est-à-dire ayant subi et conservé l'action de la trempe avec une intensité suffisante dans les couches voisines de leur surface. En effet, on ne peut pas obtenir des larmes bataviques avec des verres d'une composition quelconque. Si le verre est trop dur, les larmes éclatent sous l'eau. Si le verre est trop tendre, et si la larme est trop grosse, la partie renflée ne se trempe pas assez, et l'on obtient des larmes qui n'éclatent qu'à moitié quand on brise leur queue. Il faut donc tenir compte de la composition du verre et des dimensions des larmes lorsqu'on veut produire des effets

énergiques, la rupture d'un vase plein d'eau, par exemple. Les larmes les mieux trempées et les plus explosibles m'ont été données par M. Feil, qui les avait faites avec du crown léger. Je dois aussi à l'obligeance de M. Richarme, de Rive-de-Gier, une collection nombreuse de petites larmes faites avec du beau verre à bouteilles, et qui produisaient une explosion assez forte.

En observant des larmes sous l'appareil de Noremberg, ou sous le microscope polarisant, on observe les colorations produites dans ce cas par le verre trempé, comme l'a indiqué Brewster. En opérant sur un fragment de larme imparfaitement trempée, et qui s'était cassé nettement suivant une section transversale, j'ai observé les anneaux dus à la lumière polarisée, avec la croix noire à l'intérieur.

En résumé, les phénomènes de rupture des larmes bataviques et du verre trempé sont principalement dus à la tension des couches extérieures qui subissent et conservent l'action de la trempe.

Ces couches inégalement trempées, et par suite inégalement dilatées, cèdent, dans les circonstances indiquées plus haut, à la force de ressort qui les sollicite en se déplaçant dans le sens suivant lequel elles deviennent libres, ce qui prouve bien qu'il ne préexiste pas dans le verre trempé un état particulier d'arrangement des molécules.

L'existence de ces couches inégalement dilatées permet d'expliquer les effets de rupture qui se produisent dans le verre trempé par des changements de température ou sous l'influence de vibrations.

On peut supposer, en effet, à cause de la mauvaise conductibilité du verre pour la chaleur, qu'une couche très-mince à la surface du verre se trouve par une cause quelconque assez trempée pour être dans un état de dilatation très-différent de celui des couches intérieures.

Le moindre ébranlement ou le plus léger changement

de température produira la rupture et par suite une fissure qui se propagera dans la masse du verre.

C'est exactement ce qui a lieu lorsqu'une tressaillure se manifeste sur une poterie dont la glaçure a été mal composée.

Les tubes épais peuvent être trempés sur leurs surfaces intérieures et extérieures. Les effets provenant de la trempe peuvent, en se composant, produire une cassure résultante, présentant une régularité et une disposition remarquables.

C'est à une cause du même genre qu'il faut rapporter la production des tressaillures régulières qu'on obtient sur les poteries dites *craquelées*.

Enfin ces expériences montrent le parti que l'on peut tirer de l'observation de la cassure des matières vitreuses dans l'étude de leur structure ou de leur mode de formation.

MESURE DE LA FORCE CHIMIQUE CONTENUE DANS LA LUMIÈRE DU SOLEIL;

PAR M. EUGÈNE MARCHAND.

Un grand nombre de corps, lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière du Soleil, directe ou diffuse, donnent lieu à des réactions faciles à apprécier, et de nature telle que l'on peut les utiliser lorsque l'on veut essayer de mesurer l'intensité de la force qui leur donne naissance. Cependant toutes les réactions produites dans ces conditions spéciales ne sont pas également favorables pour conduire à la détermination dont il s'agit. Pour donner un résultat *utile*, il est nécessaire que les conditions de leur production soient assez bien connues pour que l'on puisse en déduire avec certitude la somme de calorique mise en jeu tandis qu'elles s'accomplissent.

C'est là, en effet, la condition spéciale, absolue, indispensable du succès; car la comparaison que l'on peut avoir à faire de l'intensité des diverses réactions chimiques a toujours pour exacte mesure la quantité de chaleur qu'elles mettent en mouvement, puisque, chaque fois que des corps soumis aux lois de l'affinité subissent des modifications dans leur constitution moléculaire et acquièrent des propriétés chimiques nouvelles, la valeur du mouvement subi par leurs atomes se mesure toujours avec exactitude par la somme de calorique qu'ils absorbent ou qu'ils laissent échapper à l'état de liberté. Cette somme reste constante pour chaque cas spécial, considéré dans ses rapports avec le poids des divers corps soumis aux effets de la réaction; elle reste constante aussi pour des effets corrélatifs et de même puissance, et permet ainsi d'établir des comparaisons sérieuses entre leur valeur réelle.

Parmi les corps impressionnables à la lumière, il n'en est aujourd'hui qu'un petit nombre dont la valeur envisagée à ce point de vue particulier soit bien connue des chimistes. On peut citer en premier lieu le mélange de chlore et d'hydrogène qui se conserve indéfiniment dans l'obscurité, mais dont les éléments s'unissent pour former de l'acide chlorhydrique lorsque la puissance de réaction peut exercer son action sur eux : on sait que chaque litre du mélange fait à volumes égaux donne alors un litre de gaz acide chlorhydrique et dégage $1^{cal},065$.

On peut citer aussi le peroxalate de fer ; par une observation qui remonte à plus de cinquante ans, Doëbereiner a constaté que ce sel exposé à l'action de la lumière se transforme en oxalate de protoxyde et dégage de l'acide carbonique. La réaction s'accomplit conformément à cette équation

$$Fe^2O^3 3C^2O^3 = 2FeO C^2O^3 + 2CO^2.$$

Dans ces conditions, 1 équivalent d'acide oxalique est

brûlé et transformé en acide carbonique. Or les expériences de M. Favre ont fait voir que chaque gramme d'acide oxalique monohydraté, C^2O^3HO, dégage $0^{cal},670$ lorsqu'il se transforme en gaz carbonique.

Le mélange de chlore et d'hydrogène a été utilisé par MM. Bunsen et Roscoë, pour opérer la mesure de la force chimique transportée dans chaque rayon de lumière ; ces savants sont arrivés ainsi à des résultats fort intéressants qu'il est inutile d'indiquer ici. Pour atteindre au même but, M. John Draper a proposé d'employer l'oxalate ferrique. A mon tour, j'ai utilisé et mis en jeu les éléments constitutifs de ce sel, mais en le faisant j'ai dû modifier le procédé opératoire conseillé par le physicien de New-York. Comme ce procédé est d'une manipulation assez compliquée, il ne pouvait, en effet, me convenir pour les recherches courantes que je me proposais de continuer pendant longtemps. Voici en quoi il consiste :

On soumet à l'action de la lumière, dont il s'agit de déterminer le pouvoir de réaction chimique, une dissolution acide de peroxalate de fer ; puis, lorsque l'exposition aux effets de l'agent actif a duré le temps voulu, on détermine la proportion du sel ferreux produit en ajoutant à la liqueur une dissolution de chlorure d'or, dont le métal se précipite alors en proportion équivalente à la dose de lumière ayant agi comme agent de réaction ; on recueille ce métal et on le pèse. La dissolution ferrique laisse se déposer, dans ces conditions, de l'oxalate ferreux jaune, insoluble, qui se sépare en troublant la liqueur, et, selon M. Draper, en empêchant la marche régulière de la réaction ; mais on remédie avec succès à cet inconvénient en ajoutant à la liqueur acide du perchlorure de fer.

La méthode que j'emploie, quoique basée sur l'accomplissement des mêmes phénomènes de réaction, est beaucoup plus simple. Je me borne à soumettre à l'action de l'agent actif une dissolution aqueuse d'acide oxalique et

de perchlorure de fer. *Ces deux réactifs doivent, à tout instant, se trouver dans cette liqueur exactement dans les rapports de 1 équivalent de l'un pour 1 équivalent de l'autre.*

Dans ces conditions, tous les produits non gazeux de la réaction restent en dissolution, car la formation de l'oxalate ferreux (le sel jaune observé par M. Draper après Doëbereiner) ne peut plus avoir lieu, puisque l'acide oxalique qui doit entrer dans sa composition cesse d'être présent dans la liqueur lorsque la réaction arrive à son dénoûment complet. Si, au contraire, on ajoute cet acide en léger excès, le sel jaune se dépose pendant le cours de l'expérience et il entraîne la majeure partie du protoxyde de fer produit, si l'acide qui lui donne naissance se trouve là en proportion suffisante, c'est-à-dire si l'on en a mis 3 équivalents pour 1 de sesquichlorure. L'oxalate ferreux est, en effet, fort peu soluble dans l'eau, même en présence de l'acide chlorhydrique libre. D'après cela, il vaudrait mieux mettre un excès de sel ferrique qu'un excès d'acide oxalique; cela présenterait moins d'inconvénient, mais il est préférable, comme je viens de le dire, de maintenir les rapports d'équivalence égale, puisque dans ce cas la réaction peut s'accomplir d'une façon complète en ne donnant que des produits solubles ou gazeux, et qu'elle s'accomplit dans les conditions les plus économiques.

Je me suis assuré que le mélange sensible à la lumière ne subit aucune altération lorsqu'il est plongé dans l'obscurité. La chaleur aussi est sans action sur lui; tant qu'il n'a pas subi l'insolation, on peut le porter à l'ébullition sans que la réduction du persel s'accomplisse et sans que l'acide oxalique se transforme en acide carbonique; mais, lorsqu'il a été soumis aux radiations solaires, on s'exposerait à provoquer une violente et dangereuse explosion si on le soumettait à l'action de la chaleur.

Je me suis assuré encore, et enfin, que le liquide préparé dans les conditions où je l'emploie peut supporter un froid de plusieurs degrés sans se congeler. On comprend combien il devient précieux, en raison de cette propriété, pour faire des observations pendant les rigueurs de l'hiver : j'ai vu le réactif rester coulant et mobile par un froid de — 8 degrés, et laisser les bulles de gaz résultant de la réaction provoquée par la lumière se dégager encore.

Le laboratoire dans lequel la réaction s'accomplit est un flacon plat en verre blanc, pouvant contenir 90 à 100 grammes d'eau. Ce flacon A, A' (voir *fig.* ci-après) est recouvert d'une couche de vernis noir, assez épaisse pour empêcher la pénétration de la lumière dans son intérieur ; mais il présente à 2 centimètres environ de son fond, sur l'une de ses larges faces, une surface circulaire libre et nette, X sur A', mesurant exactement 5 ou 10 centimètres carrés [1]. C'est par cette surface transparente que les rayons lumineux pénètrent dans l'appareil et peuvent exercer leur action sur le liquide chargé des agents exposés aux effets de la réaction.

Ces agents, je l'ai déjà dit, sont le perchlorure de fer et l'acide oxalique mélangés en dissolution, en égales proportions équivalentes. Voici la formule de la liqueur acide :

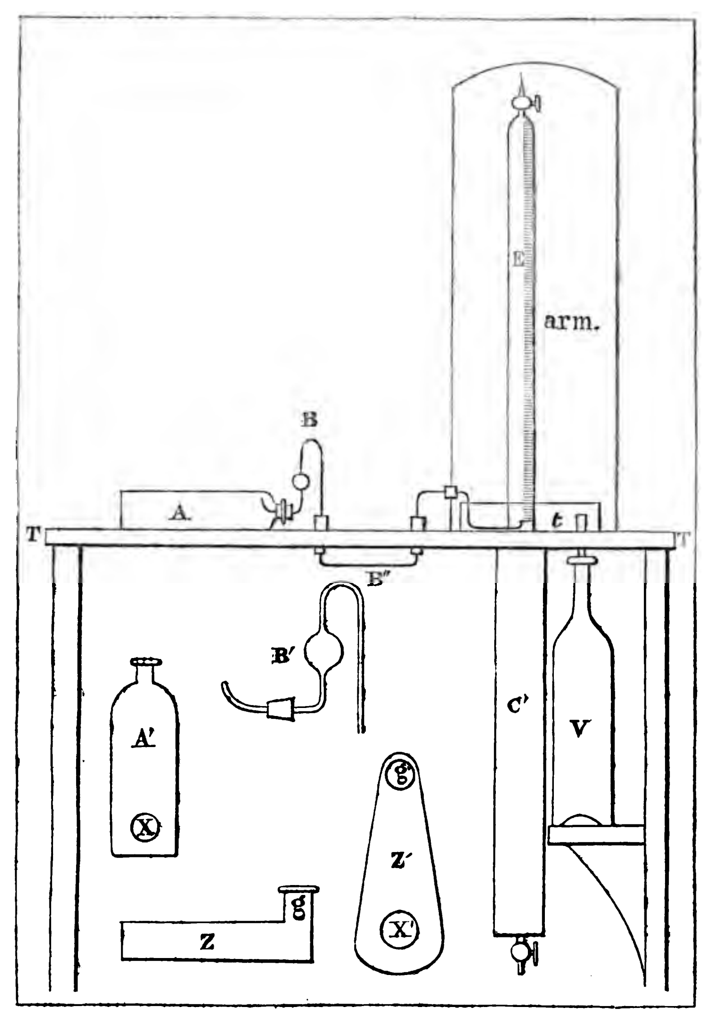
Acide oxalique cristallisé du commerce, contenant 96,5 d'acide pur pour 100 : 50 grammes.

Eau distillée saturée d'acide carbonique : quantité suffisante pour compléter le volume de 1 litre.

---

(1) Si mon procédé est adopté, il y aura avantage à remplacer ce flacon par un autre flacon de forme spéciale, ressemblant à celui figuré en Z et Z'. Le goulot *g* et *g'* serait placé en forme de tubulure sur le côté plat portant la surface circulaire transparente et à faces parallèles, destinée à laisser pénétrer la lumière. Avec ce flacon, qui serait aussi peint en noir, on éviterait l'emploi du tube B, B', dont le maniement réclame les soins d'un observateur très-exercé.

Quant au perchlorure de fer, il doit être préparé avec



soin (¹), en faisant agir jusqu'à refus le chlore sur une

(¹) Le perchlorure de fer du commerce, qui contient si souvent des nitrates, ou bien des produits nitrés, fournit un gaz mélangé de bioxyde d'azote : alors les résultats que l'on obtient sont faussés et ne conduisent

solution neutre de protochlorure de fer, en chassant par l'insufflation d'un courant d'air le chlore employé en excès, et en amenant la dissolution, sans la soumettre à l'action de la chaleur, à la densité de 1,200, correspondant à 24 degrés de l'aréomètre de Baumé. Arrivé à ce degré de concentration, le liquide doit être saturé de gaz carbonique.

Pour disposer l'appareil, on introduit dans le flacon-laboratoire :

Perchlorure de fer liquide à 24° B., saturé d'acide carbonique : 10 centimètres cubes.

Solution normale d'acide oxalique saturée d'acide carbonique : 20 centimètres cubes.

Eau gazeuse (solution saturée d'acide carbonique) ou bien liquide plus ou moins épuisé d'une opération précédente : quantité suffisante pour remplir le flacon.

Après différents essais, je me suis arrêté à ces proportions. C'est que j'ai reconnu que les liqueurs impressionnables, formées de 1 volume de chlorure ferrique et de 2 volumes de solution acide, sans aucune addition d'eau supplémentaire, sont d'abord très-impressionnables, mais que leur sensibilité décroît rapidement, et que la marche de la réaction ne devient bien régulière que lorsque les deux tiers environ du sel ferrique sont réduits à l'état de protosel, c'est-à-dire lorsque la liqueur est ramenée à peu près à la composition qui vient d'être indiquée.

Le flacon rempli de réactif impressionnable est fermé par un bouchon traversé par un tube recourbé à son extrémité, de manière à pouvoir venir s'appliquer presque contre la face supérieure du flacon, sensiblement au-dessus de la surface du liquide. Ce tube B, B', muni d'une boule destinée à arrêter le liquide qui pourrait s'échapper du

plus à des déterminations exactes, puisque les phénomènes de réaction éprouvent une complication dont les effets seraient difficiles à calculer.

laboratoire sous l'influence de la poussée exercée par le gaz dégagé pendant la réaction, est peint en noir. Il sert à conduire l'acide carbonique produit sous une cloche graduée E, étroite, munie d'un robinet à sa partie supérieure, remplie de glycérine sirupeuse à 28 ou 30 degrés B. et plongeant dans une cuve hydropneumatique C remplie du même liquide. Cette cuve se termine en un cylindre inférieur C' dans lequel on peut plonger la cloche graduée E. Elle est munie, sur l'un des points de son fond, d'un petit tube *t* destiné à déverser le liquide déplacé par le gaz, dans un vase V placé au-dessous de la table. Ce petit tube sert à maintenir à un niveau constant la couche de glycérine.

La cuve remplie de glycérine et la cloche graduée sont renfermées dans une armoire *arm*, de façon à préserver les appareils et le liquide contre les vicissitudes de l'atmosphère. L'armoire repose, dans la figure, sur la table qui sert de support au flacon A ; elle peut, et cela est préférable, être placée en dessous.

Le service de cet appareil est facile : le flacon A, garni du liquide actif, est placé sur la table TT, dans une position horizontale, de façon que son ouverture éclairée prête face au zénith. Lorsque la lumière agit, le perchlorure de fer se réduit à l'état de protochlorure, de l'acide chlorhydrique devient libre, et l'acide oxalique se transforme en acide carbonique gazeux qui se dégage et passe dans la cloche E, tandis que la liqueur sensible se décolore.

La réaction marche d'une façon régulière, et proportionnellement à la force chimique apportée par les rayons lumineux, tant qu'il ne s'est pas dégagé plus de 260 centimètres cubes de gaz [1]. Après cela, la liqueur trop affaiblie

---

[1] Les 20 centimètres cubes de liqueur acide peuvent donner 340 centimètres cubes de gaz acide carbonique.

ne subit plus qu'une réaction qui cesse d'être proportionnelle à la richesse de la lumière en énergie de réaction. Le gaz, en passant dans la cloche graduée, en déplace la glycérine, qui se répand dans la cuve et s'écoule par le tube *t*, en laissant le niveau du liquide, dans cette cuve, tout à fait constant.

Comme on le voit, la lecture du gaz dégagé est possible à chaque instant; elle permet, dès lors, de réitérer les observations aussi fréquemment qu'on le désire, et, pourvu que l'on prenne le soin de noter à chacune d'elles la température du gaz et la pression atmosphérique à laquelle il se trouve soumis, on recueille tous les éléments propres à renseigner sur la puissance et l'intensité de la force de réaction dont on entreprend la mesure.

On conçoit que le flacon-laboratoire, au lieu d'être placé horizontalement, peut être fixé sur un appareil héliostatique, à l'aide duquel on peut assujettir sa surface impressionnable pendant toute la durée du jour à l'action directe des rayons perpendiculaires du Soleil.

Lorsque l'observation est achevée, il suffit de plonger la cloche E, dont on a ouvert le robinet, dans le réservoir cylindrique placé au-dessous de la cuve C, et rempli, comme cette cuve, de glycérine. Lorsque le liquide est remonté au niveau du trait marqué zéro de l'échelle graduée gravée sur la cloche, on ferme le robinet, et l'on remonte cette cloche, pleine de liquide, pour la remettre en place au-dessus du tube conducteur du gaz. De cette façon, la manœuvre de l'appareil, comme la conduite des observations, est des plus simples et des plus faciles (1).

Quant au liquide actif, on le renouvelle lorsqu'il s'épuise, en retirant du flacon-laboratoire 30 centimètres

(1) Les lecteurs habituels des *Annales de Chimie et de Physique* me pardonneront ces détails inutiles pour eux, mais qui doivent trouver leur place dans le manuel opératoire du procédé que j'ai adopté.

cubes de liqueur que l'on remplace par le mélange de 10 centimètres cubes de perchlorure de fer avec les 20 centimètres cubes de la dissolution d'acide oxalique.

On a vu précédemment que ces deux sortes de liquides doivent être saturés d'acide carbonique ; il est indispensable, en effet, pour l'exactitude des observations, qu'ils soient toujours maintenus en cet état : ce n'est qu'à cette condition, que le liquide actif peut être apte à manifester à tout instant l'action chimique de la lumière lorsqu'elle devient sensible.

Cela est d'autant plus nécessaire que la principale cause d'erreurs, dont cette méthode est entachée, réside précisément dans l'aptitude que possède la liqueur impressionnable à dissoudre son volume d'acide carbonique, ou plutôt un volume de ce gaz variable avec la température et la pression auxquelles elle se trouve soumise. En effet, une augmentation de pression ralentit le dégagement du gaz et augmente la saturation du liquide, tandis qu'une diminution de pression produit l'effet contraire. Il en est de même des variations de la température : son abaissement augmente la solubilité du corps gazeux ; son augmentation la diminue. Ces derniers effets sont tellement sensibles, qu'ils contribuent à accroître, d'une façon dont on ne peut se faire l'idée si l'on n'en a été le témoin, les difficultés que l'on éprouve à opérer la détermination exacte de l'action exercée par le Soleil à chacun de ses degrés d'élévation au-dessus de l'horizon : les oscillations, pour ainsi dire incessantes, qui se manifestent dans l'intensité des rayons calorifiques tombant sur le flacon-laboratoire modifient si bien le dégagement du gaz, que celui-ci semble le plus souvent subir une sorte de balancement dans le mouvement de sa production, tandis qu'en réalité la réaction s'accomplit d'une façon régulière tant que des agents perturbateurs, des vapeurs ou des poussières ne s'interposent pas entre le Soleil et la liqueur sensible.

C'est surtout en hiver, lorsque les actions sont peu énergiques, que les causes d'erreur qui viennent d'être indiquées se font le plus particulièrement sentir, quoiqu'elles agissent avec la même intensité relative pendant les beaux jours de l'été. Mais si, en hiver, elles peuvent apporter un trouble dans la manifestation apparente des effets quotidiens, elles cessent d'influencer et de fausser l'établissement des moyennes décadaires, et surtout celui des moyennes mensuelles, parce que la liqueur active n'a besoin d'être renouvelée que tous les dix, quinze ou vingt jours, selon l'intensité des effets produits, et que la compensation des erreurs s'effectue bien alors d'elle-même. En été, l'influence est moins sensible, parce que les volumes du gaz mesurable sont ordinairement beaucoup plus considérables. Dans tous les cas, les moyennes décadaires et mensuelles restent suffisamment exactes pour conserver toute leur valeur relative.

Est-il nécessaire de dire maintenant que, lorsque l'on fait simultanément plusieurs expériences avec des flacons placés dans la même situation et offrant une égale surface à l'action de la lumière, l'effet produit est toujours le même dans tous les flacons, et que, si les surfaces actives sont inégales, cet effet est toujours proportionnel à leur étendue ?

Je recueille l'acide carbonique sur la glycérine, parce que j'ai reconnu que ce gaz et ce liquide restent assez indifférents au contact l'un de l'autre pour qu'il n'y ait pas à se préoccuper du léger degré de solubilité que l'on peut observer (1). D'un autre côté, la glycérine peut être employée

(1) 74 centimètres cubes d'acide carbonique (à zéro sous la pression de 760 millimètres) recueillis le 10 avril dans une cloche pleine de glycérine, offrant une densité égale à 1,240, ont occupé dans les jours suivants les volumes que voici : $73^{cc},7$ le 12; $73^{cc},5$ le 13; $74^{cc},1$ le 14; $73^{cc},4$ le 15; $72^{cc},9$ le 16; $72^{cc},0$ le 17, et $72^{cc},4$ le 18 et le 19.

Maintenant $276^{cc},4$ d'acide carbonique et $280^{cc},2$ d'air atmosphérique

sans crainte pendant l'hiver, puisqu'elle supporte un froid de — 28 degrés sans se congeler. Avec ces qualités, la glycérine sirupeuse en possède encore deux autres : moins coûteuse que le mercure, elle peut très-souvent rendre les mêmes services dans les opérations de la Chimie pneumatique, mais elle est particulièrement avantageuse dans les conditions spéciales où je l'ai employée, parce que sa pesanteur spécifique est bien moins considérable que celle du vif-argent, et que la convexité du ménisque qu'elle forme au-dessus de l'orifice d'écoulement destiné à assurer le maintien du niveau constant dans la cuve est moins accusée que celle du ménisque formé par ce métal. Dès lors, la pression exercée par la pesanteur de la couche liquide sur les appareils dans lesquels s'accomplit la réaction est dix à douze fois moins prononcée, et oppose, par conséquent, une résistance aussi dix à douze fois moins grande à l'arrivée du gaz carbonique dans la cloche où l'on doit mesurer son volume.

J'ai dit que la combustion de 1 gramme d'acide oxalique monohydraté C^2O^3HO donne lieu, selon M. Favre, à un

---

normaux, emprisonnés dans des cloches séparées, au contact de la glycérine contenue dans la cuve, depuis le 15 mars 1872 jusqu'au 23 septembre suivant, sous les oscillations normales de la température et de la pression, étaient réduits, à la dernière date, à $259^{cc},6$ pour l'acide carbonique, et seulement à $278^{cc},4$ pour l'air. Ainsi, dans un délai de 192 jours, la glycérine a dissous $16^{cc},8$ d'acide carbonique et seulement $1^{cc},8$ d'air. Ces chiffres sont extrêmement intéressants, le dernier surtout; car il met en évidence l'insolubilité de l'oxygène et de l'azote dans la glycérine, et il donne l'explication de ce fait reconnu par mon habile confrère de Gisors, M. Lepage, que la dissolution de l'acide sulfhydrique dans le principe doux des huiles se conserve sans altération au contact de l'air. Au moment où j'écris ces lignes, 18 juin 1873, les volumes primitifs sont réduits à $255^{cc},8$ pour l'acide carbonique et à $278^{cc},4$ pour l'air. Ce dernier chiffre est précisément celui qui a été trouvé le 23 septembre. Quant à l'acide carbonique, sa perte depuis cette époque n'a été que de $3^{cc},8$. Il résulte de ceci que, dans un délai de 460 jours, ce gaz n'a cédé à la glycérine que $7\frac{1}{2}$ pour 100 de son volume primitif.

dégagement de $0^{Cal},670$. Il était utile de déterminer si le résultat était le même dans les conditions créées par l'emploi du réactif que j'ai adopté. Le calcul fait voir qu'il en est ainsi. L'équation suivante met d'abord en évidence la marche du phénomène :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2\,FeCl + ClH + 2\,CO^2.$$

Les réactifs employés et les composés nouveaux résultant de leur action réciproque sont bien connus des chimistes, qui ont déterminé la somme de calorique mise en jeu par et pendant la production de chacun d'eux. En donnant aux signes de l'équation leur valeur réelle, nous aurons,

Avant la réaction :

Fe^2Cl^3 = 162,5	nécessitant pour se produire...	cal 148,96	
{ C^2O^3 = 36,0	» ...	66,82	
{ HO = 9,0	» ...	34,46	
Unités de chaleur dégagées pendant la production de ces corps	....	250,24	cal 250,24

Après la réaction :

2FeCl = 127,0	nécessitant pour se produire...	99,30	
ClH = 36,5	» ...	23,78	
$2CO^2$ = 44,0	» ...	96,96	
Unités de chaleur dégagées pendant la production de ces corps	....	220,04	220,04
Différence : unités de chaleur mises en liberté pendant l'accomplissement de la réaction.			30,20

Ainsi, tandis que le travail de la lumière s'accomplit dans mon appareil, et qu'il s'exerce sur des quantités de matières représentées par le poids de 1 équivalent de sesquichlorure et le poids de 1 équivalent d'acide oxalique monohydraté, il se dégage $30^{\text{unités}},20$ de chaleur. Or le poids de l'équivalent du dernier corps est égale à 45, celui de l'hydrogène étant 1. Et bien, en divisant la différence $30^{cal},20$ par 45, on obtient pour quotient 0,671.

Cela signifie que la réduction du perchlorure de fer en

protochlorure, par la combustion de 1 gramme d'acide oxalique monohydraté, donne lieu à la libération de $0^{cal},671$, chiffre égal à celui posé par M. Favre, $0^{cal},670$, qu'il faut adopter, puisqu'il a l'avantage d'être dégagé de toute considération théorique.

Mais 1 gramme d'acide oxalique monohydraté [1] contient $0^{gr},2666$ de carbone qui, après la combustion, se trouvent transformés en $0^{gr},9775$ d'acide carbonique, et cette quantité de gaz, en devenant libre dans l'appareil photométrique, met en liberté 0,670 unités de chaleur. Et bien, on sait que 1 litre d'acide carbonique normal pèse $1^{gr},9773$, et qu'il contient $0^{gr},53926$ de carbone. Dès lors, la quantité $0^{gr},9775$ de cet acide résultant de la réaction occupe un volume de 494 centimètres cubes, et, puisque ces 494 centimètres cubes sont le résultat de la mise en mouvement de $0^{cal},670$, il s'ensuit que chaque centimètre cube de gaz acide carbonique dégagé dans mon observatoire correspond à une dépense d'énergie représentée par la libération de $0^{cal},001356$.

Le procédé qui vient d'être décrit a été mis en pratique tous les jours à Fécamp, pendant les années 1869, 1870, 1871 et 1872. Il a conduit aux conclusions suivantes :

1° La liqueur photométrique, soumise à l'action du spectre solaire, est impressionnée surtout par les rayons compris entre les raies F et G, c'est-à-dire par les rayons bleus, qui exercent sur elle une action beaucoup plus énergique que celle qui est produite pendant le même temps par les rayons violets, même par celui qui est le plus rapproché de la raie G.

---

[1] L'acide oxalique employé est de l'acide cristallisé et, par conséquent, tri-hydraté. Cela ne change rien aux résultats indiqués ici, parce que cet acide entre dans la composition de la liqueur sensible dans des proportions telles, que la molécule active C^2O^3HO s'y trouve dans le rapport voulu pour faire équilibre à Fe^2Cl^3 et satisfaire à l'accomplissement de la déchloruration que ce sel doit subir.

2° Lorsque le flacon dans lequel la réaction s'accomplit est placé dans une situation horizontale, et que l'atmosphère est d'une sérénité parfaite, l'intensité de la force chimique se traduit pendant chaque minute d'exposition à la lumière, et pour chaque centimètre carré de la surface impressionnable, par la production d'un volume d'acide carbonique que l'expérience permet d'exprimer par le nombre que l'on obtient en multipliant par la hauteur moyenne vraie du Soleil en ce moment le volume constant $0^{cc},00092300$, accru d'autant de fois $0^{cc},00000729$ que l'on mesure de degrés moins 1 dans cette hauteur de l'astre éclairant.

3° Au contraire, lorsque la surface active de l'appareil reste parallèle au Soleil, l'action s'exprime par le nombre obtenu en multipliant aussi, par la hauteur moyenne de cet astre, cet autre volume constant $0^{cc},001394$, accru lui-même d'autant de fois $0^{cc},000002$ que l'on mesure de degrés moins 1 dans cette hauteur.

Tels sont les termes principaux de la loi qui préside au déploiement de la force chimique au niveau de la mer, à Fécamp. Ils permettent de calculer, avec quelque probabilité d'exactitude, l'intensité de l'action qui peut être exercée à un instant, ou en un jour donné, sur un lieu quelconque du globe éclairé au travers d'une atmosphère bien transparente, pourvu que l'on connaisse la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon de ce lieu, pendant toute la durée du temps fixé, et à chaque instant de cette durée; car, à l'inverse des radiations thermiques, les radiations chimiques ne sont point altérées dans la manifestation de leurs effets par les courants atmosphériques; et cette circonstance fait que les climats chimiques, considérés au point de vue des maxima qui les caractérisent, se prêtent vraisemblablement seuls à une étude théorique capable de faire connaître leur distribution et leur valeur.

Il n'en est plus de même en ce qui concerne les climats

vrais et moyens, parce que, si l'action s'exerce toujours en raison directe de la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon, elle se trouve toujours modifiée aussi par l'état de sérénité du ciel. Or cet état est très-variable, comme on le sait, d'un instant à l'autre, pour chaque jour comme pour chaque saison, et il se présente avec des intensités moyennes différentes non encore déterminées pour chaque point du globe, même sous des latitudes égales. La difficulté d'asseoir le calcul sur une base théorique bien solide s'accroît encore par cette circonstance particulière, dont il faut tenir grand compte, à savoir que les *cirri* et les *cumuli* blancs, dispersés dans l'atmosphère, jouissent de la faculté d'augmenter l'énergie de la réaction, pourvu toutefois qu'ils ne s'interposent pas entre le foyer actif et l'objet assujetti à son action.

Les observations faites à Fécamp justifient cette conclusion : en effet, elles m'ont permis de déterminer les valeurs moyenne et maxima du climat chimique de cette ville, et de dresser le tableau suivant, dans lequel les résultats moyens du calcul et de l'observation sont réunis pour chaque mois de l'année, et rapportés à l'effet produit sur chaque centimètre carré de surface éclairée :

MOIS.	TEMPÉRATURE diurne moyenne déduite des minima et des maxima.	ÉTAT DU CIEL.		ACTION CHIMIQUE DIURNE MOYENNE, exprimée en			
		Nébulosité	Sérénité.	acide carbonique formé.		calories mises en mouvement.	millièmes de la force normale.
				Maxima possibles.	Action observée.		
	°			cc	cc		
Janvier	3,8	0,714	0,286	6,324	1,842	0,00251	0,291
Février........	4,7	0,699	0,301	11,211	3,931	0,00533	0,351
Mars..........	6	0,698	0,302	18,674	6,441	0,00873	0,345
Avril..........	9,3	0,519	0,481	28,907	14,095	0,01911	0,488
Mai...........	11,8	0,546	0,454	37,990	19,459	0,02639	0,513
Juin..........	14,7	0,558	0,442	42,894	21,043	0,02854	0,491
Juillet........	16,6	0,560	0,440	40,578	21,410	0,02903	0,528
Août..........	16,5	0,529	0,471	33,203	18,917	0,02565	0,570
Septembre	14,7	0,585	0,415	23,004	13,649	0,01851	0,593
Octobre.......	11,4	0,693	0,307	14,045	6,858	0,00929	0,488
Novembre.. ..	6,6	0,746	0,254	7,771	2,885	0,00391	0,371
Décembre.....	4,8	0,720	0,280	5,319	1,795	0,00243	0,337
Moyenne...	10,07	0,63	0,37	22,493	11,027	0,01495	0,490

De l'examen des chiffres qui viennent d'être posés il résulte donc que l'action chimique exercée par la lumière du Soleil à Fécamp se mesure en moyenne, pour chaque jour de l'année et pour chaque centimètre carré de surface éclairée, par la mise en mouvement de $0^{cal},01495$, ou par un dégagement de $11^{cc},027$ de gaz acide carbonique. Cette action ne représente que $\frac{49}{100}$ de l'effet qui devrait être produit si, en cette ville, l'atmosphère restait toujours d'une transparence parfaite, car le calcul prouve que, dans ce cas, le dégagement moyen du gaz acide s'élèverait à $22^{cc},943$.

L'écart observé est dû à l'influence exercée par la nébulosité : celle-ci s'est élevée en moyenne quotidienne, pendant la durée quatriennale des observations, à 0,63. En fait, l'écart est moins intense qu'il ne devrait l'être, puisque l'effet produit devrait être exactement proportionnel à

l'état de sérénité du ciel, et que cet état s'est trouvé égal à 0,37. La différence en plus est due surtout à l'influence exercée par les nuages blancs, ordinairement si communs aux bords de la Manche, puisque cette influence s'accuse toujours par un accroissement de l'intensité des effets produits.

En résumé, la méthode d'observation qui vient d'être décrite permet de déterminer en toute circonstance l'intensité de l'énergie déployée par la puissance chimique alliée à la lumière du Soleil; et alors même que le procédé que j'ai l'honneur de proposer à l'adoption des météorologistes ne serait pas accepté, les chiffres déduits de mes observations pourront toujours être utilement comparés avec ceux que l'on obtiendra par des méthodes plus parfaites, comme ils pourront toujours aussi être ramenés par le calcul à un type unique d'action et de réaction.

MÉMOIRE SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA FLAMME DES CORPS EN COMBUSTION ET SUR LA TEMPÉRATURE DU SOLEIL;

PAR M. G.-A. HIRN.

Tout le monde sait que certains gaz donnent en brûlant une lumière très-faible, malgré la température souvent fort élevée due à la combustion. Tel est, en première ligne, le cas de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène ou dans l'air. Vient-on à plonger dans cette flamme un fragment d'un corps solide très-réfractaire (fil de platine, chaux, magnésie, etc.), aussitôt il se développe une lumière éblouissante. C'est, chacun le sait aussi, sur l'observation et sur la discussion approfondie de ces phénomènes que repose la théorie de la flamme, fondée par Davy.

La flamme de nos lampes, de nos becs à gaz, etc., ne

doit son éclat qu'à l'incandescence des parties très divisées de carbone qui, par suite de la décomposition du gaz carboné par la chaleur, se précipitent dans la partie interne de la flamme et disparaissent ensuite en brûlant elles-mêmes dans la nappe périphérique. Une très-petite proportion d'air ou d'oxygène mêlé au gaz carboné lui enlève tout son pouvoir éclairant, en rendant la combustion générale dans la masse, et en prévenant la précipitation du carbone. C'est au même phénomène de précipitation d'un corps solide réfractaire dans un gaz très-chaud qu'est dû l'éclat incomparable des flammes du phosphore, du zinc, du magnésium, etc.

On a constaté, depuis, que la présence d'un corps solide n'est pas une condition *sine qua non*, pour qu'une flamme répande une lumière très-vive. L'hydrogène pur, par exemple, devient lui-même éclairant, lorsqu'on le comprime fortement et qu'on le fait brûler dans de l'oxygène comprimé aussi. Ce fait, cependant, ne contredit ou n'imfirme en rien du tout la théorie de Davy. C'est ce qu'a très-bien fait ressortir mon savant et excellent ami, M. H. Sainte-Claire Deville, dans une remarquable discussion qui a paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Tout en acceptant dans son intégrité la théorie de Davy, j'ai pourtant, à plusieurs reprises, été amené à penser que les propriétés du corps solide qui, par sa précipitation, donne à la flamme son éclat, sont profondément modifiées sous certains rapports par suite de la température à laquelle il est porté. Tout récemment, j'ai exécuté un ensemble d'expériences qui viennent confirmer cette opinion. C'est ce que je vais essayer de faire ressortir dans ce Mémoire. On verra bientôt combien ces études touchent de près à celle de la température du Soleil.

§ I. — Absence de polarisation dans la lumière de la flamme.

Une des premières observations d'Arago, en Optique, a démontré que la lumière de la flamme, en général, ne présente aucune trace de polarisation. C'est, comme on sait, cette observation qui a servi à poser un des premiers et des plus importants jalons de la théorie du Soleil, en nous apprenant que la lumière de cet astre émane d'un gaz et non d'un liquide ou d'un solide.

Lorsqu'il s'agit d'une flamme homogène, comme l'est celle de l'hydrogène fortement comprimé, brûlant dans l'oxygène comprimé, lorsque la lumière émane de toutes les parties du gaz incandescent lui-même, le fait découvert par Arago ne présente rien d'insolite, rien qui soit en contradiction avec d'autres faits connus. Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit d'une flamme *hétérogène*, formée d'un véritable mélange d'un gaz avec la poussière d'un corps solide, poussière qui est fort loin d'être, comme on l'a souvent avancé à tort, à un état de division infinitésimale; il n'en est pas de même, en un mot, lorsqu'il s'agit des $\frac{9}{10}$ des flammes ordinaires, dont l'éclat ne peut s'expliquer que par la théorie de Davy. Ici, en effet, non-seulement chacune des particules solides émet de la lumière propre, mais elle *doit en réfléchir* d'étrangères, car elle est éclairée par les autres particules. Dès lors comment s'explique l'absence de toute polarisation? L'interprétation n'est pas difficile, à ce qu'il semble, quand il s'agit de la flamme des gaz carbonés.

De tous les corps connus, le carbone (du moins sous son état le plus habituel) est celui qui réfléchit le moins la lumière. Le noir de fumée, par exemple, n'en réfléchit que très-peu ou pas du tout; or, dans la flamme, c'est précisément sous forme de noir de fumée que se trouve le carbone, quoi-

que incandescent. L'absence de la lumière polarisée par réflexion semble donc très-naturelle dans ce cas particulier. Dans une expérience dont je parlerai plus tard, j'ai reconnu cependant que la fumée de carbone, lorsqu'elle se produit dans une atmosphère très-chaude et qu'elle est fortement éclairée, semble, non pas noire, mais d'un blanc éclatant. L'interprétation ci-dessus n'est donc pas aussi correcte qu'elle le semble, et nous allons voir d'ailleurs qu'elle ne peut pas s'appliquer telle qu'elle, dans un grand nombre d'autres cas. Je citerai comme exemples frappants les deux suivants :

1° J'ai examiné, avec le polariscope à lunules d'Arago, la flamme du phosphore brûlant soit à l'ombre, soit en plein soleil, et je n'ai pu apercevoir la moindre apparence d'une coloration dans les deux images. Lorsque, au contraire, je dirigeais l'instrument vers la fumée d'acide phosphorique fortement éclairée par le Soleil, la coloration devenait manifeste.

2° J'ai examiné de même la flamme très-élevée et très-brillante qui s'échappait du haut d'un four à coke (cubilot), alimenté d'air par un ventilateur énergique et servant à fondre de la fonte de fer. Ni la nuit, ni en plein soleil, je n'ai pu y apercevoir la moindre trace de polarisation. Or, quoique le combustible fût encore ici du carbone, l'éclat, jaune clair très-vif, de la flamme n'était certainement pas dû uniquement à des particules de carbone en précipitation dans le gaz ardent; au lieu de *uniquement,* il serait plus correct peut-être de dire *pas du tout.* Lorsque, à la fin du travail, on ouvrait la portière du four pour en extraire les scories, le flux calcaire, etc., une épaisse fumée bleuâtre (oxydes ou sels métalliques variés) s'échappait par le haut du four en place de la flamme. Cette fumée, fortement éclairée par la maçonnerie interne encore incandescente, donnait au polarimètre deux images aussi colorées que celles qu'on obtenait en regardant une lumière quelconque, réflé-

chie sous l'angle le plus favorable, par une glace non étamée. C'est évidemment à cette fumée d'oxydes ou de sels métalliques que la flamme devait la majeure partie ou même la totalité de son éclat pendant que le four fonctionnait.

Comment expliquer que l'acide phosphorique et la fumée de sels ou d'oxydes, qui donnaient aux deux flammes précédentes leur éclat, n'aient pas présenté de polarisation sensible tant que leurs particules se trouvaient dans la flamme, tandis que la polarisation devenait manifeste en dehors ou en l'absence de la flamme, alors pourtant que, à la température près, les conditions où elles se trouvaient étaient absolument les mêmes? N'est-on pas autorisé ou même forcé à conclure qu'une température excessivement élevée enlève à ces particules leur pouvoir réfléchissant?

Je n'hésite pas à dire que les observations précédentes devraient être faites à l'aide de procédés expérimentaux, mieux appropriés et plus exacts que ceux dont je disposais. Je n'insiste pas non plus sur l'explication que je hasarde; il se peut qu'il s'en trouve une plus simple, plus naturelle. Je ferai seulement remarquer que l'absence de toute polarisation, constatée quant *à la lumière solaire* par les observateurs les plus habiles, exige elle-même une explication absolument identique à celle qui s'appliquera à la flamme, etc. En effet, si, comme cela semble bien démontré, la lumière solaire émane, non d'un gaz homogène, mais d'un mélange tout à fait hétérogène d'un gaz excessivement chaud, mais peu lumineux, avec des parties solides ou liquides à l'état de précipitation floconneuse et rendues incandescentes par la chaleur du gaz, il est évident que ces parties, situées à des profondeurs très-diverses, doivent s'éclairer les unes les autres et nous envoyer non-seulement leur lumière propre, mais la lumière qui leur vient d'autres parties, et qu'elles doivent, à ce qu'il semble, réfléchir. Dès lors pourquoi une partie de leur lumière, si faible qu'elle

soit, n'est-elle pas polarisée? Je ne sais si ce fait a déjà attiré l'attention des physiciens, et s'il a reçu une explication rationnelle.

§ II. — Observations de M. Offret.

Les faits que je viens de discuter, quoique intéressants en eux-mêmes, n'ont pourtant pas l'importance de ceux sur lesquels je vais maintenant appeler l'attention.

Arago cite un assez curieux litige qui s'était élevé entre deux voisins, locataires d'un même bec d'éclairage de l'espèce dite *à tulipe* ou *à papillon*. L'un d'eux était éclairé par la face ou la partie évasée de la flamme, l'autre l'était par le tranchant. Ce dernier se crut frustré d'une partie de la lumière à laquelle il avait droit. Arago décida la question en disant qu'un bec à tulipe, si large que soit la flamme, donne la même lumière en tous sens. Il va sans dire que le grand physicien ne partait pas ici d'une idée théorique, mais de l'expérience.

Tout récemment j'ai lu, dans le *Journal de l'éclairage au gaz, du service des eaux et de la salubrité publique* (20 juin 1872), un Mémoire remarquable adressé en 1871 à la Société d'Agriculture, Sciences et Arts de Douai, par M. Offret. De ce Mémoire j'extrais un passage qui se rapporte directement à la question que je discute ici :

« Une autre particularité, bien plus étonnante et plus difficile à expliquer, nous est offerte par les becs papillons. Ces becs donnent une nappe lumineuse qui, selon la grandeur de la pression, peut atteindre 10 et même 15 centimètres de largeur, tandis que l'épaisseur est très-faible, puisque la fente par laquelle s'échappe le gaz n'a que quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Cependant une flamme de cette forme *éclaire avec la même intensité de tous les côtés :* je veux dire que, soit qu'on tourne vers soi la tranche de la flamme, soit que l'on se mette du côté

de la plus grande largeur, soit enfin que l'on choisisse les directions limites, *la quantité de chaleur reçue est toujours la même*. Rien n'est plus facile à constater au moyen du photomètre : après avoir obtenu l'égalité d'éclairement, d'une part au moyen d'une bougie, de l'autre avec la flamme d'un papillon, dont la largeur est parallèle à l'écran, si l'on fait tourner le papillon sur lui-même, de manière à lui faire exécuter graduellement un quart de tour, et à finir par diriger la tranche de la flamme vers l'écran, l'éclairement reste constamment égal à celui de la bougie. Les différences, s'il s'en produit, sont presque insignifiantes et sont de l'ordre des erreurs d'observation.

» Ce résultat assez inattendu n'est nullement spécial au gaz d'éclairage. On se sert souvent aujourd'hui de lampes à huile de pétrole, munies d'une mèche plate, qui donne naissance à une flamme ressemblant à celle des papillons. En comparant, par le procédé qui vient d'être indiqué, la lumière de ces lampes à celle d'une bougie, on peut encore constater que la lumière qu'elles envoient dans toutes les directions est sensiblement la même.

» Il n'est pas facile de rendre compte de cette singularité. Pour qu'une flamme fortement aplatie éclaire autant par sa transparence que par sa largeur, il faut admettre que les parties de la flamme directement opposées à l'observateur qui tourne la tranche de son côté lui envoient de la lumière à travers une épaisseur de flamme de 12 à 15 centimètres, comme si cette épaisseur n'existait pas. Une flamme serait donc douée *d'une transparence absolue*. L'objection qui consiste à dire qu'on ne peut rien distinguer à travers une flamme n'a du reste pas d'importance, attendu que l'éblouissement causé par le gaz incandescent peut très-bien empêcher de distinguer les objets placés au delà ; mais il n'en est pas moins vrai que, d'après l'expérience précédente, un gaz qui possède à froid, comme le gaz d'éclairage, une transparence comparable à celle de l'air, la conserve encore même

quand il devient incandescent par suite de son ignition. *Les millions de corpuscules de carbone qui se trouvent en suspension dans la flamme n'en altèrent même pas sensiblement la diaphanéité.* Telle est, selon moi, l'interprétation que l'on peut donner du résultat précédent : je propose cette explication jusqu'à ce qu'on en ait trouvé une meilleure. »

Sous forme de Note, M. Offret ajoute les réflexions suivantes :

« Depuis que ce travail est terminé, différentes objections relatives au fait précédent m'ont été soumises. Voici une des plus sérieuses. La flamme d'un bec de gaz, celle d'une lampe, d'une bougie, portent ombre sur un mur, un écran, lorsqu'elles sont elles-mêmes éclairées par une lumière beaucoup plus intense, comme la lumière électrique, la lumière Drummond, etc.

» Je connaissais ce fait qui, sans doute, aura été observé par la plupart des personnes assistant à un essai de lumière électrique ; je ne crois cependant pas qu'il infirme mon explication, et qu'on en doive conclure l'opacité plus ou moins grande d'une flamme. L'ombre d'une flamme, dans les circonstances précédentes, me semble plutôt devoir être attribuée à des phénomènes de réfraction provenant de la dilatation énorme du gaz en ignition, dilatation qui lui donne une densité de beaucoup inférieure à celle de l'air environnant. Ce changement de densité suffit pour qu'un gaz éclairé par une source lumineuse très-puissante détermine sur un écran des variations de lumière parfaitement comparables à des ombres.

» Voici à ce sujet une observation que j'ai pu répéter fréquemment. Lorsque le soleil brille vivement, que le ciel est parfaitement bleu, on remarque à l'extrémité de l'ombre portée par une haute cheminée d'usine une autre ombre flottante, tremblottante, due presque toujours à la fumée qui s'échappe de la cheminée, mais *qui n'en per-*

siste pas moins lorsque, la fumée cessant de se dégager, il ne sort plus de la cheminée que les gaz chauds provenant de la combustion.

» J'ai pu constater que, même lorsque ces gaz chauds, se projetant sur quelque léger nuage, étaient *complétement invisibles,* leur ombre projetée par les rayons solaires se voyait parfaitement et ressemblait à celle d'une flamme éclairée par la lumière électrique. J'en conclus que des gaz chauds, mais non lumineux, peuvent former une ombre apparente qui ne peut s'expliquer que par la réfraction. Il est permis de croire qu'il en est de même pour les flammes. »

Bien que les conclusions auxquelles j'arriverai aient absolument le même sens que les assertions d'Arago et de M. Offret, bien que je montre qu'un grand nombre de flammes, sinon toutes, sont douées d'une transparence en quelque sorte spécifique, qui exclut la possibilité de la présence de particules opaques dans le gaz ardent, il m'est cependant impossible d'aller aussi loin en ce qui concerne le *degré* de la transparence.

Des milliers d'expériences photométriques que j'ai eu occasion de faire sur les matières éclairantes les plus variées m'avaient depuis fort longtemps démontré que la lumière d'un bec d'éclairage (gaz, pétrole, colza, etc.) très-large et très-mince n'est pas rigoureusement la même en tous sens, et que les différences peuvent s'élever à près d'un cinquième selon la position du point éclairé par rapport à l'axe de la flamme. Je n'avais jamais songé à publier les diverses remarques que j'avais faites sur ce sujet lorsque, en m'occupant, comme tant d'autres physiciens modernes, de l'origine et de l'intensité de la chaleur solaire, je fus frappé de l'étroite parenté qui existe entre le grand problème de la température du Soleil et l'étude du *degré* et de l'*espèce* de transparence des flammes en général.

Je me suis donc décidé à vérifier et à compléter, dans la

limite du possible, mes observations antérieures. J'ai cherché à déterminer : 1° le degré de transparence d'une flamme pour sa propre lumière ou du moins pour celle de la même espèce ; 2° le degré de transparence pour une lumière d'espèce différente ; 3° enfin le degré de transcalescence.

§ III. — Degré de transparence de la flamme pour sa propre lumière.

Pour ce genre d'expériences, je me suis servi du plus ancien photomètre connu, de celui à ombres éclairées réciproques. Les lumières à comparer étaient placées sur une table peinte en noir mat, au bord de laquelle s'élevait un large et haut écran percé d'un trou rectangulaire sur lequel était collé un papier blanc, d'épaisseur moyenne, demi-transparent ; une baguette verticale, à bords tranchants, projetait sa double ombre sur cette lucarne, de façon à la recouvrir complétement ; il va sans dire que c'est derrière l'écran que les ombres étaient comparées. Chacun connaît le fort et le faible de ce photomètre ; il mesure non l'intensité lumineuse de l'unité de volume de la flamme, mais la lumière totale : ce qui, au cas particulier, importait peu ; il donne des résultats exacts à $\frac{1}{100}$ près quand les flammes comparées ont absolument la même couleur ; mais, dès que cette dernière condition n'est pas remplie, et elle ne l'est que rarement, on n'arrive plus qu'à des approximations et parfois qu'à l'arbitraire le plus complet. Quelques personnes ont l'habitude d'observer les ombres par réflexion en se plaçant devant l'écran. Cette méthode est essentiellement inexacte. L'effet nuisible de la diversité des nuances est encore accru, et d'ailleurs l'œil ébloui par la clarté des lumières à comparer ne juge plus aussi exactement de faibles différences d'intensité.

Première expérience. — Une lampe à pétrole donnant une flamme plate de $0^m,04$ de largeur sur $0^m,005$ d'épaisseur, et produisant une lumière représentée par 1, lorsqu'elle offrait toute sa largeur au photomètre, ne donnait plus que 0,86 lorsqu'elle présentait son tranchant.

Mais, pour peu que le tranchant ne fût pas dirigé rigoureusement vers la lucarne du photomètre, la clarté remontait à 1. J'estime qu'il suffisait pour cela de faire décrire à la lampe un angle de 10 degrés sur elle-même. Cette remarque est très-importante.

Deuxième expérience. — Huit lampes à pétrole, à mèches plates, du plus grand modèle que j'aie pu me procurer, donnant des flammes de $0^m,08$ de largeur sur $0^m,01$ (environ) d'épaisseur, ont été rangées sur une même ligne droite, perpendiculaire au plat des mèches. Au lieu de porter chacun une cheminée en verre, tous ces becs pénétraient dans une auge à section rectangulaire, en cuivre, fermée à ses deux bouts par des plaques de verre bien pur et poli; cette auge était surmontée de huit cheminées, en cuivre aussi, répondant aux becs [1]. La distance des becs

---

[1] J'ai été contraint, à mon grand regret, de recourir à la disposition précédente, par plusieurs motifs.

D'une part, en laissant à chaque bec sa cheminée ordinaire en verre, ce qui eût permis d'égaliser et de régulariser toutes les huit lumières, on faisait entrer la matière même des cheminées pour une part très-large dans l'absorption de lumière à déterminer : la lumière du huitième bec d'arrière eût eu à traverser quinze couches de verre d'épaisseurs et de courbures très-accidentées ; les $\frac{4}{5}$ de cette lumière eussent été dispersés ou absorbés par ce seul fait.

D'autre part, j'ai vainement cherché à substituer au tirage naturel des cheminées un courant d'air, modéré et régulier, obtenu à l'aide d'un petit ventilateur. J'espérais arriver à faire brûler le pétrole sans cheminées et à avoir de la sorte les huit flammes tout à fait libres. De quelque façon que je m'y prisse, la flamme s'éteignait rapidement ou brûlait par intermittences : il paraît que l'atmosphère embrasée qui entoure la flamme dans les cheminées est indispensable à une bonne combustion de la vapeur de pétrole.

entre eux était de $0^m,08$. Par des fentes étroites pratiquées dans l'une des parois verticales de l'auge, on pouvait glisser un écran opaque et opérer ainsi sur le nombre de becs qu'on désirait. Les huit lampes étaient posées sur une planchette rectangulaire pouvant tourner horizontalement autour de son centre, qui se trouvait entre la quatrième et la cinquième lampe ; de la sorte, on pouvait très-rapidement, et sans danger, faire faire un demi-tour à l'appareil et renverser l'ordre de position des becs par rapport au photomètre. On verra bientôt l'utilité de cette disposition.

La flamme type ou de comparaison était celle d'un bec à pétrole muni d'une cheminée ordinaire en verre blanc. On l'approchait ou on l'éloignait du photomètre pour obtenir l'égalité d'intensité des ombres. Les huit becs, au contraire, conservaient leurs distances respectives au photomètre. La distance du premier était de 1 mètre, celles des suivants étaient par conséquent :

$1^m,08$	$1^m,16$	$1^m,24$	$1^m,32$
$1^m,40$	$1^m,48$	$1^m,56$	

Lorsqu'on retournait l'appareil, ces mêmes distances étaient respectivement celles des nos 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1.

La lumière de chaque bec étant supposée la même et égale à 1, on a, pour la somme des huit flammes ramenées par le calcul à 1 mètre de distance,

$$s = 1 + \left(\frac{1}{1,08}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,16}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,24}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,32}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,4}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,48}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,56}\right)^2 = 5,20243.$$

La lumière des quatre premières est 3,25086 ; celle des quatre d'arrière est 1,95157. Celle des six d'avant est 4,33498 ; enfin celle des deux d'arrière est 0,86745. J'appellerai ces diverses sommes *lumière disponible* ; nous verrons de suite leur usage.

Sans doute la condition d'égalité de lumière entre tous les becs ne pouvait être rigoureusement remplie, comme le supposent implicitement ces sommes ; mais, par suite des soins que je prenais de rendre les grandeurs des flammes aussi semblables que possible, les différences d'intensité ne pouvaient être notables. La disposition de l'appareil permettait d'ailleurs de vérifier le fait, comme on verra. J'ajoute que, par une raison que je n'ai pu trouver, les teintes des ombres n'étaient pas absolument les mêmes, bien que la lumière provînt d'un même combustible brûlant en apparence dans les mêmes conditions. Il est résulté de là que la comparaison des lumières ne pouvait se faire avec le degré d'exactitude désirable.

Ces restrictions posées, voici les résultats obtenus :

1° Les huit becs éclairant à la fois, la distance du bec type au photomètre était $0^m,35$. Le retournement de l'appareil, autrement dit la substitution du huitième bec au premier, du sixième au deuxième, etc., et réciproquement, ne changeait en rien cette distance; l'égalité entre toutes les flammes était, par suite, tout au moins très-approchée. Il résulte de cette première expérience que nos huit flammes, ramenées par le calcul à une distance commune de 1 mètre, valaient $\left(\frac{1}{0,35}\right)^2 = 8,1633$ fois le bec de comparaison.

2° Les quatre becs d'arrière (8, 7, 6, 5) étant supprimés par l'interposition de l'écran opaque, la distance du bec type s'élève de $0^m,35$ à $0^m,43$. Ici encore le retournement de l'appareil, la substitution de (8, 7, 6, 5) à (1, 2, 3, 4), ne changeait en rien la distance; il y avait égalité très-sensible entre les deux moitiés des huit flammes.

Aux distances respectives 1 mètre, $1^m,08$, $1^m,16$, $1^m,24$, nos quatre becs, rapportés à 1 mètre de distance commune, donnaient la lumière de $\left(\frac{1}{0,43}\right)^2 = 5,4083$ becs types.

Reculés aux distances respectives, $1^m,32$, $1^m,40$, $1^m,48$, $1^m,56$ des quatre d'arrière, ils eussent donné la lumière de

$$\frac{1,952}{3,251} \times 5,4083 = 3,2473.$$

Si la lumière des quatre becs d'arrière était arrivée en totalité au photomètre, les huit becs réunis eussent donné

$$5,4083 + 3,2473 = 8,6556.$$

En réalité, on n'avait que 8,1633; la lumière arrêtée par les quatre flammes d'avant s'élevait donc aux

$$\frac{8,6556 - 8,1633}{8,6556} = 0,05688,$$

soit à 5,7 pour 100 de la lumière totale disponible.

3° Les deux becs d'avant (1, 2), éclairant seuls le photomètre, donnaient la lumière de $\left(\frac{1}{0,6}\right)^2 = 2,7778$ becs types. Ramenés à l'arrière et dans l'ordre (2, 1) par le retournement, leur lumière serait devenue

$$\left[\frac{\left(\frac{1}{1,48}\right)^2 + \left(\frac{1}{1,56}\right)^2}{1^2 + \left(\frac{1}{1,08}\right)^2}\right] 2,7778 = \frac{1,0866}{1,8573}\; 2,7778 = 1,6251.$$

Lorsqu'on les ramenait en effet à l'arrière, et qu'on les supprimait par l'écran, la lumière des six becs d'avant était de $\left(\frac{1}{0,41}\right)^2 = 5,9488$ becs types. Si la lumière de ces deux becs d'arrière avait traversé intégralement les six flammes d'avant, la lumière totale eût été celle de

$$5,9488 + 1,6251 = 7,5739$$

becs types. Dans cette expérience, les huit becs réunis

donnaient la lumière de $\left(\frac{1}{0,38}\right)^2 = 6,9252$ becs types; il y avait, par conséquent,

$$\frac{7,5739 - 6,9252}{7,5739} = 0,08565,$$

soit 8,6 pour 100 de lumière arrêtée en route.

J'ai essayé, à l'aide de l'écran interposé ou retiré rapidement, d'intercepter ou non la lumière du huitième bec d'arrière : il était impossible à la vue la plus exercée de percevoir une différence dans les deux ombres. Cette expérience négative ne prouve nullement que la lumière du huitième bec soit arrêtée tout entière en route ; elle fixe simplement la limite d'exactitude de la méthode photométrique qui, comme je l'ai dit au début, laisse beaucoup à désirer. Lorsqu'à l'aide d'un verre bleu foncé on regardait directement les flammes en se plaçant sur l'axe, on pouvait parfaitement compter les flammes les unes à travers les autres jusqu'à la huitième : celle-ci envoyait donc encore, et notablement, de la lumière à travers les sept autres.

4° Je cite enfin une dernière expérience fort curieuse, qui a une signification capitale pour les conclusions que nous aurons à tirer de l'ensemble de ce Mémoire.

Ayant d'abord fait brûler les huit becs en plein, pour échauffer l'appareil et bien établir le tirage, j'abaissai ensuite les quatre mèches d'avant, de façon que les flammes, tout en continuant d'être vives, eussent disparu dans les *capuchons fendus* qui servent, dans ce genre de lampes, à rendre parfaite la combustion de la vapeur de pétrole. De la sorte, ces quatre becs n'envoyaient plus aucune lumière au photomètre. La distance du bec type s'éleva à $0^m,56$, ce qui donne $\left(\frac{1}{0,56}\right)^2 = 3,1888$ becs types. Je retournai l'appareil de manière à ramener à l'avant les quatre flammes de l'arrière. La distance du bec

type descendit à $0^m,42$, ce qui représente la lumière de $\left(\frac{1}{0,42}\right)^2 = 5,6689$ becs types. La lumière de quatre becs (supposés égaux et l'un servant d'unité) est, comme nous avons vu, 3,251 lorsqu'ils sont à l'avant et 1,952 lorsqu'on les recule à l'arrière (ou de $0^m,28$ chacun). On devrait donc avoir

$$3,251 : 1,952 :: 5,6689 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 3,4038,$$

soit la valeur de 3,4038 becs types, par le retournement de l'appareil. Or nous n'avions en réalité que 3,1888; il y a donc une perte de lumière

$$\frac{3,4038 - 3,1888}{3,4038} = 0,0635,$$

soit 6,4 pour 100.

Cette perte, comme on voit, est considérable; elle est plus grande que celle qu'éprouvait la lumière des quatre becs d'arrière en traversant la flamme des quatre becs d'avant brûlant en plein. En faisant un compte même très-large aux erreurs possibles relevant de l'imperfection de la méthode photométrique, il n'en reste pas moins un fait fort important en relief. La perte, en effet, ne pouvait provenir que du passage de la lumière à travers les gaz, de compositions diverses, mal mêlés et très-inégalement échauffés qui remplissaient l'appareil au-dessus des flammes cachées. Ces gaz cependant semblaient limpides et ne contenaient aucune fumée.

Je n'ai pas besoin de dire que ces expériences, dont je ne donne que la substance, ont été répétées sous toutes les formes. L'appareil lui-même a été perfectionné successivement. Je ne me suis arrêté que quand j'ai reconnu que je ne pouvais pousser l'approximation plus loin.

Avant de rien conclure, je passe à l'exposé d'un autre genre d'expériences plus générales et plus intéressantes encore peut-être.

§ IV. — Degré de transparence de la flamme pour une lumière étrangère.

La distinction qu'établit M. Offret, entre l'ombre proprement dite que produit un corps, ou un assemblage de particules opaques, et l'espèce d'ombre que projette la flamme en général, est des plus correctes, et les observations que je vais présenter ne feront que la confirmer.

1° Un bec à pétrole, donnant une flamme plate de $0^m,05$ de largeur, étant exposé en plein soleil, *selon sa largeur*, devant un écran blanc, ne projette absolument que des *stries* semblables à celles du gaz qui s'échappe de sa cheminée, mais moins marquées. Dès qu'on hausse trop la flamme, sans faire fumer, on aperçoit une ombre rougeâtre. Pour peu que la flamme fume, l'ombre projetée par la fumée devient manifeste et toute différente de la précédente ; on voit, sur l'écran, voltiger en tous sens des taches noires de toutes les formes. Le tranchant de ce même bec projette une ombre d'à peine $0^m,002$ de largeur, très-nette, mais infiniment moins noire que celle d'un style opaque de même épaisseur.

2° Dans les mêmes conditions d'éclairage, la flamme du phosphore brûlant dans une capsule circulaire de $0^m,04$ en diamètre ne projette que des *stries*. Lorsque l'air est parfaitement calme et permet à la fumée d'acide phosphorique de s'élever selon la verticale, ou bien lorsqu'on opère dans une cheminée en tôle, munie, des deux côtés, de plaques de verre par lesquelles on envoie les rayons solaires à l'aide d'une glace, on voit une ombre très-forte au-dessus de la flamme, là où l'acide phosphorique devient visible à l'œil.

3° Lorsque la lumière solaire était, à l'aide d'une glace, envoyée à travers mon appareil à huit becs, les phénomènes observés étaient, à l'intensité près, les mêmes qu'avec

un seul bec muni de sa cheminée ordinaire. Tant que les flammes étaient modérément hautes et brûlaient avec toute leur intensité, aucune ombre n'était visible; lorsqu'on poussait les flammes de façon à les rendre rougeâtres sans toutefois les faire fumer, on apercevait distinctement sur l'écran blanc une ombre rousse dont la teinte était plus forte à la base qu'ailleurs, c'est-à-dire plus forte là où précisément l'œil ne voyait qu'une lumière bleuâtre et un gaz diaphane.

Pour peu que l'un quelconque des huit becs fumât, on voyait tourbillonner sur l'écran des ombres proprement dites, très-noires (relativement). J'ajoute ici en passant une remarque curieuse relative à ce que j'ai dit (p. 322). Cette fumée, regardée à travers l'appareil (celui-ci se trouvant dans une chambre noire) paraissait tout à fait blanche : le noir de fumée, dans de certaines conditions, réfléchit donc relativement bien la lumière lorsqu'il est refroidi, très-divisé et fortement éclairé.

4° Lorsque, en plein soleil, et devant un écran blanc, on fait brûler du lycopode en le projetant en courant continu sur la flamme d'une lampe à alcool : 1° on aperçoit parfaitement l'ombre projetée par la poussière non encore enflammée ; 2° on aperçoit tout aussi bien, et sous forme de nuées noirâtres, l'ombre des parties fuligineuses de carbone qui échappent à la combustion ; 3° mais la flamme proprement dite, eût-elle 4 décimètres de diamètre, ne projette que des *stries* comme la flamme de l'alcool elle-même, comme tout gaz très-chaud qui se mêle à l'air froid.

5° Ayant projeté à travers mon appareil la lumière d'un fil de magnésium, il m'a été impossible de constater aucune diminution de lumière. En d'autres termes, et pour mieux préciser, les huit becs brûlant seuls donnaient une lumière que je représente par 1 ; le fil de magnésium étant allumé, la lumière devient 1,7; les becs étant éteints, la lumière du magnésium descend à 0,7.

Je me hâte de le dire, toutefois, je suis bien loin de donner ces résultats comme rigoureux. La combinaison de la lumière du magnésium avec celle des becs de pétrole donnait une teinte jaunâtre qui pouvait encore assez correctement se comparer avec celle de la lampe à pétrole servant de comparaison; mais, quand le magnésium brûlait seul, la comparaison devenait difficile: l'une des ombres était rougeâtre, l'autre d'un beau bleu de ciel; il était donc impossible de décider avec certitude si les ombres étaient égales en intensité.

6° La flamme d'une bougie stéarique placée en plein soleil devant un écran ne jette d'ombre légère que par sa partie supérieure déjà fuligineuse; le bas ne donne que des stries. Vient-on à l'éteindre *par en haut,* en y plaçant une toile métallique horizontale, aussitôt une ombre foncée, due à la fumée qui remplace la moitié supérieure de la flamme, se projette sur l'écran.

7° La flamme très-large et très-haute du four à fusion (cubilot), dont j'ai parlé plus haut, n'intercepte nullement la vue des objets éloignés placés derrière elle, pourvu que le Soleil donne assez fortement pour que l'œil ne soit plus ébloui par la source de lumières artificielles à travers laquelle il regarde.

8° J'ai fait brûler devant un écran blanc, et en plein soleil, diverses compositions d'artifice, appelées feux de Bengale: feu blanc (nitrate de potasse, antimoine, soufre); feu rouge (nitrate ou chlorate de strontiane, résine et soufre); feu bleu (chlorate de potasse, sulfate de cuivre ammoniacal, soufre); feu vert (chlorate de baryte, gomme laque). Toutes les fois que ces mélanges sont bien proportionnés et qu'ils brûlent vivement, l'ombre projetée est absolument nulle, là où se trouve la flamme proprement dite, quelle que soit son épaisseur; au-dessus de la flamme, au contraire, là où commence la fumée, l'ombre est très-forte et nette; il en est de même lorsque la composition

n'est pas bonne et qu'elle brûle péniblement : la flamme alors jette de l'ombre.

Ces expériences sont très-importantes, au point de vue de la diversité des flammes et, par suite, au point de vue de la généralité.

§ V. — Degré de transcalescence ou de diathermasie de la flamme.

Après avoir étudié la transparence de certaines flammes, il m'a semblé important de constater si elles sont aussi *transcalescentes* (Melloni), en d'autres termes, si elles se laissent traverser par les rayons calorifiques.

Pour étudier ce genre de phénomènes, j'ai eu recours de nouveau à mon appareil à huit lampes à pétrole.

Sur l'alignement des becs et à $0^{m},65$ du premier, j'ai placé la boule, en verre enfumé, d'un thermomètre différentiel à air ; l'autre boule de même capacité ($0^{lit},3$) était placée derrière un écran (1). Entre la boule noircie et la

(1) Je crois qu'il n'est pas inutile de dire quelques mots sur la construction de ce thermomètre, qui se recommande aux physiciens par son exactitude, sa sensibilité presque illimitée et son bas prix. Il repose sur le même principe essentiel que celui que j'ai décrit dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (21 mars 1870) ; mais j'y ai ajouté divers perfectionnements qui l'ont rendu encore plus usuel et qui permettent de l'employer à volonté comme thermomètre ordinaire ou comme thermomètre différentiel. Les réservoirs, de dimensions variables, doivent toujours être appropriés à l'usage particulier de l'instrument ; ici ils étaient très-petits et en verre ; dans mes expériences sur les machines à vapeur, ils ont plus de 10 litres de capacité et sont en cuivre mince bien battu. Ils sont reliés par des tubes capillaires en cuivre à l'appareil indicateur. Celui-ci consiste en trois tubes verticaux égaux fixés sur une même planchette à pied servant de support : 1° le haut de l'un de ces tubes porte un réservoir cylindrique en laiton, de $0^{m},1$ de diamètre, dont le fond supérieur porte un orifice très-petit fermé avec du coton ; le bas de ce tube est muni d'un robinet qui permet de le mettre ou non en communication avec les deux autres tubes ; 2° ces deux tubes, en cristal et d'un faible diamètre interne, sont divisés en demi-millimètres ; le haut de chacun porte un robi-

tête de l'appareil à pétrole, j'ai placé un écran, large et élevé, percé d'une ouverture égale en section à la boule du thermomètre : celle-ci ne recevait de la sorte que les rayons émis par les flammes. Pour faire l'expérience, je laissais le thermomètre assez longtemps en rapport avec l'air externe pour qu'on pût admettre qu'il y avait égalité de pression et de température dans les deux réservoirs ; puis je fermais les robinets, j'allumais tous les huit becs et je les laissais brûler jusqu'à ce que la colonne d'alcool restât immobile (il fallait près de 45 minutes pour cela). J'éteignais alors le huitième bec d'arrière, placé à 1^{m}, 21 du réservoir thermométrique, et j'attendais de nouveau que le thermomètre redevînt stable.

Voici les résultats d'une expérience. L'air de la chambre étant à 16 degrés, la différence de température due au rayonnement des huit becs est de $2^{o},127$; le huitième bec étant éteint, cette différence n'est plus que de $1^{o},896$. Il va sans dire que les résultats obtenus n'étaient pas absolument concordants : trop de causes de troubles intervenaient ici pour qu'il ait pu en être autrement. Il n'est pas possible non plus de déduire quelque chose d'exact quant au rapport qui existe entre le rayonnement total dû aux huit becs et le rayonnement dû aux sept premiers ; trop de corrections importantes (*et impossibles*) seraient nécessaires pour ce genre de calcul ; mais ce qui ressort d'évident et d'essentiel de l'expérience, c'est que le calorique rayonnant du

---

net à trois eaux, qui permet de les faire communiquer avec les réservoirs ou avec l'air ambiant, ou enfin de les fermer en laissant alors les réservoirs en rapport avec l'atmosphère. Le bas de ces tubes est muni d'un coude qui les unit entre eux et au premier. Il est clair que, si l'on ferme le robinet inférieur du tube portant le réservoir, le thermomètre devient différentiel et donne l'excès de température de l'un des réservoirs sur l'autre ; si l'on ouvre, au contraire, ce robinet, chaque réservoir indique sa pression dans le tube correspondant. Le liquide indicateur est de l'eau savonneuse ou de l'alcool d'une densité connue.

bec situé à $1^m,21$ du réservoir thermométrique traverse les sept flammes et s'ajoute à celui qu'elles émettent. En un mot, ce qui demeure démontré, c'est que la flamme (du moins celle des gaz carbonés) est au moins aussi diathermane que diaphane. Je ne pense pas toutefois que mon expérience prouve qu'elle le soit plus. On trouvait, il est vrai, un résultat négatif lorsque, dans l'expérience photométrique, on éteignait ou laissait brûler le huitième bec, tandis que, dans l'expérience précédente, le résultat est bien tranché; mais ceci montre seulement que le thermomètre différentiel à air est plus sensible à de très-faibles différences de température que l'œil ne l'est à de faibles différences de lumière.

Conclusions générales.

Les conséquences qui découlent de l'ensemble d'observations que je viens d'exposer sautent, en quelque sorte, aux yeux.

Précisons d'abord les faits qui ressortent des derniers paragraphes.

1° Bien que la transparence de la flamme, en général, soit moins complète que ne l'admettait implicitement Arago et que ne le formule M. Offret (pour le cas particulier des flammes de gaz carbonés), il n'en est pas moins vrai qu'une épaisseur très-considérable de gaz enflammé n'arrête qu'une quantité relativement très-petite de lumière, qu'il s'agisse de la lumière propre de la flamme ou de celle d'un foyer étranger. Il est inexact de dire qu'une flamme plate, large et mince, éclaire en tous sens avec la même intensité; mais il est certain aussi que la variation de la lumière ne forme qu'une petite fraction de la quantité totale disponible.

2° Lorsqu'on compare l'ombre réelle et caractéristique que projettent des proportions très-faibles de carbone

échappées à la combustion, de fumée d'acide phosphorique ou autres, avec l'ombre simplement *striée* et *colorée* que donnent même de très-grandes épaisseurs de flamme, on est forcé de conclure que les particules solides, en précipitation définitive (acide phosphorique, sels métalliques), ou en précipitation temporaire (carbone), qui donnent à la flamme son éclat, n'interceptent en aucune façon le passage de la lumière, soit de celle de la flamme elle-même, soit de celle d'un autre foyer (Soleil, magnésium en combustion, etc.).

3° L'affaiblissement qu'éprouve la lumière en traversant la flamme a lieu lorsqu'à celle-ci on substitue simplement une couche suffisamment épaisse de gaz très-inégalement échauffés ou de compositions diverses et mal mêlées. Cet affaiblissement est donc dû aux réfractions énergiques et multiples qu'éprouve la lumière dans son parcours et aux dispersions qui en résultent; c'est ce qui explique parfaitement l'aspect strié et la faible coloration de l'ombre de la flamme, des gaz carbonés par exemple.

Au début de ce Mémoire, j'ai dit que certains phénomènes que présentent les diverses espèces de flammes conduisent à admettre que les particules solides qui se précipitent, soit temporairement, soit définitivement au sein de la flamme, et qui lui donnent son principal éclat, perdent, par suite de l'incandescence, quelques-unes des propriétés qu'elles ont à la température ordinaire, et en prennent d'autres très-caractéristiques.

De la discussion d'un premier ordre de faits, l'absence de toute polarisation dans la lumière de la flamme et du Soleil, j'ai conclu qu'on est peut-être autorisé à dire que, par suite de leur incandescence, les particules solides précipitées dans la flamme perdent leur pouvoir réflecteur. Toutefois, je n'ai point insisté sur cette explication et j'ai admis qu'on en trouverait peut-être une autre plus simple.

Il est, je crois, impossible de conserver la même réserve en ce qui concerne l'interprétation du second ordre de faits, que j'ai exposés en détail et que je suis d'ailleurs loin d'être le premier à avoir signalés.

J'ai dit que ce ne sont nullement les particules solides, précipitées dans les gaz enflammés qui en diminuent la transparence. Cette assertion est la répétition presque textuelle de celle de M. Offret (page 326, passage en *italique*). Toutefois, ce que cet habile observateur présente comme une explication n'est visiblement que l'énoncé concis et accentué du fait à expliquer. Je pense qu'il n'y a pas à hésiter sur la véritable interprétation.

Si les particules de carbone, d'acide phosphorique, d'oxydes métalliques, n'enlèvent point aux flammes leur transparence, si elles n'entrent même pour rien dans le léger défaut de transparence des gaz enflammés, ce ne peut être que *parce qu'elles deviennent complétement diaphanes par suite de leur état d'incandescence*.

Sans ce changement radical de l'une de leurs propriétés optiques essentielles, ces particules non-seulement diminueraient considérablement la transparence des flammes, mais elles rendraient celles-ci réellement *opaques*; elles les empêcheraient d'éclairer autrement que par une nappe périphérique très-mince. Telle est la conclusion positive à laquelle on arrive quand on considère l'ombre réelle que projettent les mêmes particules solides lorsqu'elles quittent la flamme et perdent par suite leur incandescence : cette ombre reste caractéristique et nette malgré la dissémination considérable qu'éprouvent ainsi ces parties.

La rareté des particules solides ne pourrait d'ailleurs à aucun titre être invoquée pour rendre inutile l'interprétation que je donne. Un mélange intime et bien sec de 5 parties de nitrate de baryte, 5 de chlorate de potasse et 2 de soufre brûle avec la plus grande vivacité et sans laisser de résidu; toutes les combinaisons nouvelles

formant le mélange brûlé passent donc par la flamme; et il est, je pense, impossible d'admettre que la chaleur soit insuffisante pour les gazéifier toutes. Les parties solides, en un mot, doivent être très-abondantes dans le gaz ardent, et cependant cette flamme verte est d'une transparence remarquable; elle n'intercepte pour ainsi dire pas les rayons du Soleil. On est donc bien obligé d'admettre que les parties solides en précipitation y sont devenues diaphanes par suite de la haute température.

L'interprétation presque forcée que je donne ici est au fond bien moins paradoxale qu'il ne semble; que dis-je, elle n'est pas même l'énoncé d'un fait nouveau.

L'une des belles découvertes d'Arago, en Optique, a été de reconnaître que la lumière qu'émet un corps, solide ou liquide, incandescent, est partiellement polarisée. On sait que la constatation de ce fait a été pour le grand astronome un des arguments les plus puissants pour réfuter l'hypothèse de la solidité ou de la fluidité du Soleil à sa périphérie. Arago et, bien plus tard, Verdet ont montré que l'*espèce* de la polarisation, au cas particulier, est celle qu'éprouve la lumière par la *réfraction*, dans de certaines conditions spéciales. Arago en a conclu lui-même que la lumière, émise, par exemple, par une nappe de fer (fonte) en fusion, ne part pas seulement de la surface, mais *d'une certaine profondeur*. C'est admettre implicitement que le métal fondu a perdu au moins une partie de son opacité.

Il est facile d'apercevoir l'importance qu'acquerront, pour l'étude de la température du Soleil, les résultats précédents supposés parfaitement démontrés et surtout généralisés.

On sait que les savants sont aujourd'hui divisés en quelque sorte en deux camps, en ce qui concerne l'estimation de cette température : tandis que les uns l'évaluent à plusieurs millions de degrés, les autres, au contraire, ad-

mettent qu'elle ne dépasse pas 10 000 degrés, et que c'est même là un chiffre beaucoup trop fort.

Voyons dans quel sens les données exposées dans ce Mémoire décident la question.

Le mode de rayonnement calorifique et luminique d'une flamme dépend évidemment des propriétés optiques des particules solides incandescentes qui s'y précipitent : ce mode sera tout autre si ces particules *restent opaques* que si elles *deviennent diaphanes et diathermanes*.

1° Si elles sont opaques, elles se serviront d'écrans les unes aux autres. De toutes les particules situées sur une même ligne droite, la première et la dernière enverront seules de la lumière et de la chaleur sur le prolongement de cette ligne, en dehors de la flamme ; les autres ne feront qu'échanger leur chaleur. Le maximum de lumière et de chaleur envoyé par la flamme, suivant une direction donnée, sera celui qu'émettrait un plan perpendiculaire à cette direction et ayant juste la surface que présente en apparence la flamme coupée perpendiculairement aussi à cette direction. Je dis que c'est le maximum : pour qu'il soit atteint, il faut qu'il se trouve assez de particules incandescentes pour que le rayon visuel ne rencontre aucun interstice libre dans la profondeur du gaz enflammé. Ce qui vient d'être dit demeure exact, quel que soit l'état de division des particules, et supposât-on cette division infinitésimale ; ce serait toutefois une grave erreur, au point de vue de la réalité physique, de croire cette division si grande. Le carbone, l'acide phosphorique, les oxydes métalliques, etc., ne doivent guère être plus divisés *dans* la flamme que quand ils deviennent pour nous visibles *hors* de la flamme, et l'on sait que, dans ces dernières conditions, ils nous apparaissent sous forme de parcelles très-petites, sans doute, mais parfaitement distinctes et appréciables. Cette remarque n'est pas sans importance pour ce qui suit.

2° Si, au contraire, les particules solides incandescentes sont diaphanes, il est clair que la flamme rayonnera en tous sens de toute sa profondeur. La quantité de lumière et de chaleur émise, toutes choses égales, sera désormais proportionnelle au *volume* de la flamme et non plus à la *surface* de la coupe perpendiculaire à une ligne donnée.

Les conséquences de ces considérations si simples sont frappantes, lorsque nous les étendons à la radiation solaire.

La photosphère solaire diffère d'une flamme ordinaire en ce que la chaleur et la lumière qu'elle émet relèvent, non d'un phénomène de combinaison chimique, mais d'une provision de calorique appartenant à l'astre entier; mais, d'un autre côté, elle ressemble à une flamme, elle lui est même peut-être identique à certains égards, en ce qu'elle est constituée aussi par des parties solides en état de précipitation au sein d'un gaz dont la température est fort élevée. En m'exprimant ainsi, je ne fais, sauf les termes et sauf des détails qui importent peu ici, qu'énoncer l'opinion de la grande majorité des savants modernes qui se sont occupés de cette belle et grande question. La synthèse de M. Faye ne trouve, je crois, plus guère de contradicteurs sérieux aujourd'hui.

Supposons maintenant que les particules, disons plutôt les parties solides ou liquides incandescentes, desquelles relève l'éclat de la photosphère, soient *opaques*. Ainsi qu'il en serait pour la flamme, ces parties, quelles que soient dès lors leurs dimensions absolues ou relatives, se serviront réciproquement d'écrans. La lumière et la chaleur des parties qui se trouvent à n'importe quelle profondeur au-dessous de la périphérie ne pourront rayonner au dehors de l'astre qu'à travers les *interstices* laissés libres par les parties qui se trouvent au-dessus d'elles. Le maximum de lumière possible qu'enverra le Soleil à un point situé hors de lui aura pour valeur ce qu'émettrait

un plan ayant la surface du cercle apparent que figure le Soleil vu du point éclairé. La quantité totale de chaleur et de lumière, rayonnées à chaque instant par le Soleil, dépendra, non du *volume* de la photosphère, ou, si l'on aime mieux, du *nombre total* de parties solides incandescentes, mais seulement et exclusivement du nombre de celles qui à chaque instant sont visibles et ne se *masquent* point réciproquement.

Supposons, au contraire, diaphanes et diathermanes les parties solides ou liquides incandescentes en précipitation dans l'atmosphère solaire. Dès ce moment, la lumière et la chaleur rayonneront de toutes les profondeurs avec des intensités qui, sans doute, dépendront de ces profondeurs, qui diminueront à mesure qu'elles s'accroissent, mais qui ne deviendront point nulles subitement pour une très-petite variation de l'épaisseur des couches. La lumière totale émise par le Soleil sera désormais, et en mot, une fonction du volume total de la photosphère ou du nombre total de parties incandescentes.

Il est facile d'exprimer mathématiquement les conséquences de chacune de nos deux suppositions. Je n'ai ici qu'à rappeler ce qui a été fait, et très-bien fait, par d'autres analystes.

Dans son beau livre *Le Soleil* (page 265), le P. Secchi montre qu'en désignant par Σ la surface d'une enceinte (sphérique) ayant un excès de température θ sur le corps thermométrique placé au centre, par S la surface d'une portion très-petite ayant un excès de température T, on a la relation

$$TS = \Sigma\theta, \quad \text{d'où} \quad T = \frac{\Sigma}{S}\theta.$$

En écrivant, à la place de $\frac{\Sigma}{S}$, sa valeur

$$\frac{\Sigma}{S} = \frac{4\pi\left(\frac{360}{2\pi}\right)^2}{\pi\alpha^2} = \frac{360^2}{\pi^2(31'\,3''6)^2} = 196005,$$

on a

$$T = 196005\,\theta.$$

Remplaçant θ par sa valeur $29^\circ{,}02$ déduite des expériences de M. Soret, il vient

$$T = 5801846^\circ,$$

c'est-à-dire près de six millions de degrés pour la température de la photosphère.

Le grand astronome de Rome fait remarquer que l'équation

$$\Sigma\theta = ST$$

est toujours vraie, pourvu que S soit une partie très-petite de Σ. J'ajoute maintenant : cette équation est vraie, pourvu que toute la radiation du Soleil soit comme si elle partait du disque apparent que *voit* le corps thermométrique; pourvu, par conséquent, que les parties rayonnantes de la photosphère soient *opaques*.

Si, au contraire, ces parties sont diaphanes, l'équation devient inapplicable sous cette forme; le terme ST demande à être complété. En désignant par I_0 l'intensité de la radiation d'une couche ayant pour épaisseur l'unité et par e l'épaisseur répondant à un élément de surface dS, on a

$$\Sigma\theta = T\int\int I_0\, dS\,\varphi e\, de;$$

$I_0 \varphi e$ désignant la loi suivant laquelle la transparence diminue à mesure que e s'accroît.

Il est pour le moment inutile, disons impossible, d'intégrer $\int\int dS\,\varphi e\, de$; mais, ce qui est évident, c'est que, quelle que puisse être la forme de la fonction φe, en d'autres termes, quel que soit le degré de transparence des parties incandescentes de la photosphère, du moment que la transparence existe, le terme $I_0 T\int\int dS\,\varphi e\, de$ devient

nécessairement beaucoup plus grand que ST et, par conséquent (F étant ce terme), le quotient

$$T = \frac{\Sigma}{F}\theta$$

devient beaucoup plus petit que

$$T = \frac{\Sigma}{S}\theta.$$

En d'autres termes, la température que nous avons adjugée au Soleil dépend du degré de transparence de la photosphère; elle est d'autant moins élevée que cette transparence est plus grande.

Les mathématiciens distingués qui, dans ces derniers temps, ont cherché à réduire en équations le problème de la température solaire, ont admis, chacun implicitement, et sans la spécifier, soit l'hypothèse de la transparence, soit celle de l'opacité de la photosphère; et c'est ce qui explique la singulière divergence de leurs affirmations quant à la température du Soleil; mais la photosphère ne peut être diaphane qu'à la condition que les parties solides ou liquides auxquelles elle doit son éclat le soient aussi. La validité des équations repose donc en définitive sur l'existence ou la non-existence d'un fait physique pur et simple.

Si les parties solides ou liquides incandescentes desquelles relève l'éclat de la photosphère sont opaques comme elles le seraient à une basse température, c'est l'équation

$$T = \frac{\Sigma}{S}\theta$$

qui traduit réellement les faits; les physiciens et les astronomes qui, avec le P. Secchi, attribuent au Soleil une température de quelques millions de degrés ont alors pleinement raison. Si, au contraire, par suite de la température

élevée du gaz au sein duquel elles se précipitent continuellement, ces parties solides deviennent, non-seulement incandescentes, mais plus ou moins diaphanes et diathermanes, la vérité est du côté des physiciens et des astronomes qui attribuent au Soleil une température bien inférieure, une température qui peut fort bien ne pas dépasser quelques milliers de degrés.

Le problème de la température solaire se trouve, je le répète, ramené à la solution d'un problème de Physique expérimentale que nous pouvons résoudre dans nos laboratoires : tous les corps solides ou liquides deviennent-ils diaphanes et diathermanes, lorsqu'ils se trouvent portés à une température très-élevée ?

On voit que les faits que j'ai exposés dans ce travail et que l'interprétation que je leur ai donnée comme la seule plausible militent singulièrement en faveur d'une réponse affirmative.

On pourrait même dire que cette réponse est décisive, si ces faits avaient à la fois le degré de certitude et de généralité que l'on est en droit d'exiger, lorsqu'il s'agit d'un problème dont la solution, déjà fort intéressante en elle-même, a une importance aussi frappante dans la Physique des mondes.

Par cette raison même, je ferai, en terminant ce Mémoire, quelques réflexions personnelles et quelques réserves prudentes :

1° Considérées en elles-mêmes, mes observations, je n'hésite pas à le dire, ne sont qu'approximatives et imparfaites.

2° Considérées dans leur ensemble, bien qu'elles soient passablement étendues, elles ne sont pourtant pas assez nombreuses encore.

Au premier point de vue, je fais volontiers la part de mon manque d'habitude des expériences d'Optique. Je ferais cette part bien plus large encore si, dans les conclusions

essentielles qui en découlent, mes observations ne concordaient point avec celles d'un des plus grands physiciens et astronomes de notre époque, et avec celles d'un ingénieur qui, en les poursuivant, a été préoccupé lui-même de leur singularité, et si les légères divergences qui existent entre leurs résultats et les miens ne témoignaient pas précisément d'un excès de soin que j'ai apporté à mes expériences.

A ce premier point de vue toujours, il ne sera pas difficile, avec les ressources expérimentales dont disposent aujourd'hui nos grands laboratoires de Physique, de constater la validité des deux faits essentiels qui ressortent de mon travail.

1° En faisant, par exemple, tomber un rayon solaire sur la surface, tenue bien nette, d'un bain de verre fondu, il sera aisé de s'assurer des modifications que peuvent éprouver la quantité et la qualité de la lumière réfléchie.

2° En ce qui concerne le degré de transparence des particules en précipitation dans la flamme, il suffira, pour l'apprécier, de projeter une flamme sur un écran, en ayant soin de l'agrandir considérablement, et puis de l'éclairer subitement, en arrière de l'appareil de projection, par l'étincelle d'une bouteille de Leyde. Le seul aspect de la flamme sur l'écran, au moment de l'illumination électrique, permettra de juger des propriétés optiques des particules en précipitation.

J'ai dit que, quoique assez étendues, mes observations ne sont pourtant pas assez nombreuses pour qu'on soit en droit d'en généraliser *a priori* les conséquences. Supposons, en effet, démontré le fait de la transparence que prendraient *certains corps* à une température suffisamment élevée, il conviendra certainement de multiplier les expériences, afin de savoir s'il n'existe pas d'exceptions, et si nous pouvons légitimement affirmer que tous les corps simples ou composés qui sont en précipitation temporaire dans la photosphère solaire sont diaphanes.

Mes expériences sur la transparence des flammes de Bengale prononcent sans doute en ce dernier sens. Je dois citer cependant, en terminant, une observation qui semble contradictoire. Lorsque, par un beau soleil, on fait brûler devant un écran blanc un fil de magnésium, on voit se projeter, à partir même du bout du fil, une ombre *réelle* et non simplement des stries : il semble donc que la flamme de ce métal fasse déjà une exception ; il semble que l'oxyde du magnésium reste opaque, en dépit de la température si élevée qu'il a eu se formant. Je ferai remarquer, toutefois, que la température nécessaire pour rendre diaphanes les corps solides ou liquides divisés doit varier d'un corps à un autre. Peut-être le magnésium et son oxyde cesseraient-ils de faire exception, si l'on faisait brûler le métal dans de l'oxygène, au besoin comprimé, afin d'élever considérablement la température.

Logelbach, près Colmar, 20 février 1873.

RECHERCHES SUR LES ALLIAGES;

PAR M. ALFRED RICHE.

Des travaux très-importants ont été publiés sur les alliages, depuis un certain nombre d'années, par MM. Wertheim, Levol, Matthiessen, Calvert et Johnston, etc. Cependant on est loin de connaître d'une manière satisfaisante l'ensemble des propriétés des classes les plus importantes de ces corps, tels que les bronzes et les laitons, et c'est à combler quelques-unes de ces lacunes que je me suis attaché.

Dans ce premier Mémoire, j'étudie plus spécialement les alliages de cuivre et d'étain, et je les examine au point de vue de leur fusibilité, de leur liquation et des modifications qu'éprouve leur volume sous l'influence de la trempe, du

recuit et des actions mécaniques. J'y traite ensuite, plus sommairement, du cuivre, de ses alliages avec le zinc, l'aluminium, le nickel, le fer, et enfin je compare ces corps à l'acier, au fer et au verre, au point de vue des variations de volume que la trempe et le recuit produisent dans ces diverses substances.

Restait la détermination des propriétés mécaniques. N'ayant pas à ma disposition les appareils nécessaires, je me suis adressé à M. Tresca, qui a créé au Conservatoire des Arts et Métiers une installation toute spéciale pour ce genre d'essais, et je publierai prochainement, en commun avec M. Alfred Tresca, la seconde Partie de ce travail, comprenant l'étude des propriétés mécaniques du cuivre, de l'étain, du zinc et de leurs principaux alliages préparés en proportions atomiques.

§ I. — Fusibilité de quelques métaux et alliages. — Liquation des bronzes.

J'ai essayé divers moyens pour déterminer la fusibilité des métaux qui fondent à des températures élevées. Un seul m'a paru susceptible d'être appliqué d'une façon pratique et de fournir des résultats suffisamment exacts : c'est le pyromètre thermo-électrique formé par la jonction d'un fil de platine et d'un fil de palladium, appareil proposé en 1835 par M. Becquerel père, et étudié avec précision par M. Edm. Becquerel en 1863. Cet instrument permet d'évaluer la température, en comparant la déviation produite au moment où la matière se solidifie ou se fond avec la déviation observée dans des bains à température fixe. Ce pyromètre ainsi gradué peut rendre de grands services aux chimistes et aux industriels. M. Ruhmkorff, qui construit ces appareils, en a installé chez des fondeurs de métaux et des fabricants de poteries. La boussole employée dans l'industrie est une boussole ordinaire ; pour des recherches précises il

convient de faire usage de celle de Weber, qui m'a servi. La seule difficulté, et elle est très-sérieuse, consiste à disposer d'un local tel, qu'il n'y ait pas de secousses ou de trépidations.

J'opère sur 1 kilogramme d'alliage au moins. Lorsqu'il est fusible à une température peu élevée, on le chauffe dans un creuset contenant le tube en porcelaine où est enfermé le pyromètre. Quand il fond à une température élevée, on commence à le porter à une température supérieure à ce point, dans un fourneau à vent, et l'on apporte le creuset, renfermant la matière fondue, dans un fourneau ordinaire de laboratoire où le refroidissement a lieu lentement. Le tube pyrométrique, chauffé auparavant, est alors introduit dans le bain, et l'on note la déviation au moment où la solidification s'opère.

Tous les alliages de cuivre et d'étain éprouvent une liquation au moment où ils se solidifient, sauf ceux dont la composition correspond aux formules $SnCu^3$ et $SnCu^4$. La liquation est faible pour l'alliage dans lequel l'étain et le cuivre sont dans le rapport de 1 : 5, elle est considérable pour les autres; de telle sorte qu'il n'est possible de déterminer que la fusibilité des alliages $SnCu^3$ et $SnCu^4$.

On a fait trois séries d'expériences. Dans les deux dernières, le fil enroulé autour du cadre du magnétomètre était beaucoup plus long et d'une section dix fois plus petite que le fil qui avait servi dans la première série. On a fait cette modification à l'appareil afin d'augmenter la résistance du circuit thermo-électrique sans nuire à la sensibilité de l'instrument, et d'atténuer par ce moyen l'erreur qui résulte du changement de conductibilité du circuit par les variations de température. On déterminait chaque jour, en commençant et en finissant les expériences, la déviation dans la vapeur d'eau bouillante, et l'on ne considérait comme bons que les résultats obtenus lorsque la déviation était sensiblement la même dans ces deux essais.

M. Edmond Becquerel a bien voulu contrôler mes principaux résultats avec mon pyromètre, et il les a trouvés proportionnels aux résultats obtenus par lui pour les mêmes corps avec appareil (1).

TABLEAU N° 1.

	POINTS fixes.	DÉVIATIONS OBSERVÉES. I.	II.	III.	RAPPORT des essais II et III.
Ébullition de l'eau	100°	23	19	10,5	1,81
Point de solidification de l'étain	228	57	46,5	24,2	1,92
» du plomb	//	89	59	32,0	1,84
Point d'ébullition du mercure	358	91	81	42,5	1,90
» du soufre	445	123	104	55,0	1,89
Point de solidif. de l'antimoine	584 (2)	206	181	95,0	1,90
» de l'alliage $SnCu^{3}$	//	247	200	106,0	1,88
» de l'alliage $SnCu^{4}$	//	265	//	//	//
Point d'ébullition du cadmium	720 (2)	335	//	115,0	//
Point de solidif. de l'argent à 899	//	399	392	207,0	1,89
» du bronze des canons	//	406 (3)	//	//	//
» de l'or à 899	//	448	//	//	//
» du cuivre	//	475	435	233,0	1,86

J'ai fait un grand nombre d'expériences spéciales pour déterminer la fusibilité comparative des alliages d'étain et de cuivre. Ils ont toujours été très-concordants pour $SnCu^{4}$ et surtout $SnCu^{3}$, et très-irréguliers pour les autres. Ces derniers résultats proviennent de la liquation des alliages au moment où ils se solidifient.

Pour déterminer dans quelles limites le cuivre et l'étain se séparent de leurs alliages, j'ai songé d'abord à en couler dans une lingotière en fer, comme l'avait fait Levol, des

(1) *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers,* avril 1864.
(2) M. Becquerel.
(3) Résultat approximatif.

pièces sphériques un peu volumineuses, et à faire l'analyse des différentes parties; mais, d'une part, la liquation de ces alliages n'est pas très-forte et, d'autre part, les procédés de dosage n'ont pas la rigueur des procédés d'essais des alliages d'or et d'argent, et j'ai dû y renoncer après un certain nombre de tentatives sans résultat. On a fait alors deux séries d'essais.

1° On a fondu 500 à 700 grammes d'alliage dans des tubes cylindriques en terre, de 3 centimètres de diamètre et de 60 centimètres de hauteur; on a maintenu l'alliage à l'état liquide dans ce tube pendant dix heures, et on l'a laissé refroidir très-lentement au milieu du foyer recouvert de cendres. Pour éviter l'oxydation, on enfermait les tubes dans une large caisse en terre où ils étaient séparés par du poussier de charbon, et l'on plaçait encore dans chaque tube un charbon qui surnageait le bain métallique. Quand le lingot était froid, on cassait les tubes et l'on faisait une prise d'essai de chaque alliage à la tête et au pied du lingot.

2° On fondait 500 à 700 grammes de chaque alliage dans un creuset en terre et on l'agitait sans cesse avec une tige de terre pendant la solidification, de façon que la partie liquide ne demeurât pas empâtée dans la masse déjà solidifiée, puis on écoulait la portion restée liquide que l'on analysait.

Le tableau suivant montre que tous les alliages de cuivre et d'étain se liquatent, sauf ceux qui correspondent aux formules $SnCu^3$ et $SnCu^4$; ce qui explique l'impossibilité de déterminer le point de fusion d'aucun autre que ces deux-là. La liquation est plus considérable dans les alliages riches en étain que dans les alliages où le cuivre l'emporte sur l'étain, car ce n'est que dans les premiers qu'il a été possible d'observer des compositions différentes à la tête et au pied des lingots obtenus à la suite d'une fusion longtemps prolongée, terminée par un refroidissement lent.

TABLEAU N° 2.

NUMÉROS D'ORDRE.	COMPOSITION DE L'ALLIAGE.	QUANTITÉ D'ÉTAIN pour 100, au pied et à la tête du barreau.	QUANTITÉ D'ÉTAIN pour 100, trouvée dans le produit solidifié le dernier.	CARACTÈRES PHYSIQUES.
1	Sn^5Cu... { Cu..... 9,73 / Sn^5.... 90,27 }	Pied. 87,87 — Tête. 92,90	98,50	Gris d'étain. Mou comme ce métal, non cristallin.
2	Sn^3Cu... { Cu..... 15,21 / Sn^3.... 84,79 }	83,15 — 78,90	96,99	Gris d'étain. Cristallisé quand il est refroidi lentement.
3	Sn^2Cu... { Cu..... 21,21 / Sn^2.... 78,79 }	81,81 — 84,56 74,97 — 77,40	94,40	Gris d'étain. Cristallisé; assez dur.
4	SnCu... { Cu..... 34,99 / Sn..... 65,01 }	58,11 — 75,83 De 55 à 80	82,83	Gris blanc. Cristallisé; cassant.
5	$SnCu^2$... { Cu^2.... 51,84 / Sn..... 48,16 }	Essai perdu.	50,42	Gris bleuâtre. Comme le zinc, très-cristallin; très-cassant.
6	$SnCu^3$... { Cu^3.... 61,79 / Sn..... 38,21 }	37,29 — 37,66	Avant la fusion 37,37 Après 4 fusions à l'air....... 37,30	Bleuâtre. En grains fins; peut se piler dans un mortier.

7	$SnCu^4$...	Cu^4..... 68,28 Sn...... 31,72	30,44	30,83	30,91	Blanc lamelleux. Fragile comme le verre.
8	$SnCu^5$...	Cu^5.... 72,91 Sn..... 27,09	27,15	26,78	27,76	Blanc à reflets déjà jaunâtres. Cristallin; très-dur.
9	$SnCu^6$...	Cu^6.... 76,31 Sn..... 23,69	23,37	23,69	25,17	Jaunâtre. Grain fin; très-dur; malléable au rouge sombre.
10	$SnCu^7$...	Cu^7.... 79,02 Sn..... 20,98	21,00	21,32	24,85	Propriétés physiques du précédent.
11	$SnCu^8$...	Cu^8.... 81,15 Sn..... 18,85	18,88	18,56	24,60	Propriétés physiques des deux précédents.
12	$SnCu^{10}$..	Cu^{10}... 84,33 Sn..... 15,67	15,18	15,18	20,06 24,50	Jaune plus accusé. Extrêmement tenace.
13	$SnCu^{15}$..	Cu^{15}... 89,00 Sn..... 11,00	"		13,10	Bronze des canons.

§ II. — Densité des alliages de cuivre et d'étain.

Mes premières expériences ont été faites sur des barreaux de divers alliages ; mais on doit remarquer que, en supposant même qu'on ait évité toute soufflure dans la coulée, il est impossible d'obtenir des résultats comparables, par suite des variations que présente la texture des bronzes. Les uns ne sont pas cristallisés, d'autres ont un grain très-fin, et il en est qui se présentent en larges lames. Les barreaux sur lesquels j'opérais dans ces premières expériences pesaient 60 à 70 grammes. Ils avaient été coulés dans le même moule.

Dans les secondes expériences, la poudre était prise dans le haut et dans le bas des lingots qui avaient servi aux expériences précédentes, afin de faire deux essais comparables pour chaque alliage. Cette poudre était détachée avec une lime neuve, et elle était soumise ensuite à l'action du barreau aimanté, pour enlever les parcelles de fer que le frottement aurait détachées de la lime. La densité a été prise dans ce dernier cas par la méthode du flacon. Une fois la poudre placée dans ce vase, on portait l'eau à l'ébullition, puis on la maintenait quelques heures dans le vide.

Le tableau suivant résume ces diverses déterminations :

TABLEAU N° 3.

FORMULE de L'ALLIAGE	COMPOSITION CENTÉSIMALE.	DENSITÉ des BARREAUX.	DENSITÉ DES POUDRES.		DENSITÉ CALCULÉE.	DIFFÉRENCE
Sn^5Cu.	Sn... 90,27 Cu... 9,73	7,52	7,23 7,32	7,28	7,43	—0,15
Sn^4Cu.	Sn... 88,16 Cu... 11,84	7,50	7,04 7,58	7,31	7,46	—0,15
Sn^3Cu.	Sn... 84,79 Cu... 15,21	7,53	7,43 7,44	7,44	7,50	—0,06
Sn^2Cu.	Sn... 78,79 Cu... 21,21	7,74	7,35 7,84	7,59	7,58	+0,01
$SnCu$..	Sn... 65,01 Cu... 34,99	8,12	7,93 7,87	7,90	7,79	+0,11
Sn^2Cu^3.	Sn... 55,33 Cu... 44,67	8,30	8,00 8,11	8,06	7,93	+0,13
$SnCu^2$.	Sn... 48,16 Cu... 51,84	8,57	8,07 8,23	8,15	8,04	+0,11
$SnCu^3$.	Sn... 38,21 Cu .. 61,79	8,96	8,86 8,84 8,99 8,93 8,92 8,90	8,91	8,21	+0,70
$SnCu^4$.	Sn... 31,72 Cu... 68,28	8,80	8,61 8,85 8,80	8,75	8,32	+0,43
$SnCu^5$.	Sn... 27,09 Cu... 72,91	8,87	8,73 8,59 8,51 8,65	8,62	8,40	+0,22
$SnCu^6$.	Sn... 23,69 Cu... 76,31	8,91	8,77 8,85 8,54	8,72	8,46	+0,26
$SnCu^7$.	Sn... 20,98 Cu... 79,02	8,90	8,67 8,77	8,72	8,50	+0,22
$SnCu^8$.	Sn... 18,85 Cu... 81,15	8,86	9,06 8,62 8,83	8,84	8,54	+0,30
$SnCu^{10}$.	Sn... 15,67 Cu... 84,33	8,83	8,72 9,04 8,98 8,73	8,87	8,60	+0,27
$SnCu^{15}$.	Sn... 11,00 Cu.. 89,00	8,80	8,97 8,74 8,81	8,84	8,69	+0,15

Mon intention était de ramener ces densités à zéro; mais l'incertitude qui règne sur la valeur des coefficients de dilatation des métaux, et les différences qu'ils peuvent présenter, suivant l'état où se trouve le métal libre ou com-

biné, m'ont conduit à donner les nombres tels que l'expérience les a fournis.

Ces résultats vérifient ce fait connu que le cuivre et l'étain se contractent en s'alliant. Cependant, lorsque la proportion d'étain est très-forte, l'inverse paraît avoir lieu, mais la différence est très-faible.

Il en ressort un fait incontestable, c'est que la contraction est peu considérable et régulière jusqu'à l'alliage $SnCu^2$; qu'à ce point elle s'élève subitement pour atteindre un maximum lorsque le cuivre et l'étain sont dans le rapport de 3 à 1.

L'existence de ce maximum de contraction avait été antérieurement annoncée par MM. Calvert et Johnston [1], contrairement à l'opinion d'autres expérimentateurs qui avaient avancé que la contraction augmente avec la proportion d'étain [2].

Les erreurs sur ce point et les divergences qui existent entre certains nombres de MM. Calvert et Johnston et les miens s'expliquent d'après ce qui sera dit aux §§ IV et V, et parce que les expérimentateurs précédents et les habiles chimistes anglais eux-mêmes opéraient sur des lingots et non sur des poudres.

A partir de l'alliage $SnCu^3$, la densité décroît d'abord, puis reprend une marche ascendante à peu près régulière; mais la densité des alliages les plus riches en cuivre, comme le bronze des canons, est inférieure à celle de l'alliage $SnCu^3$, qui ne renferme cependant que 61,79 pour 100 de cuivre.

La courbe figurée dans le tableau suivant donne une idée de ces variations dans la densité.

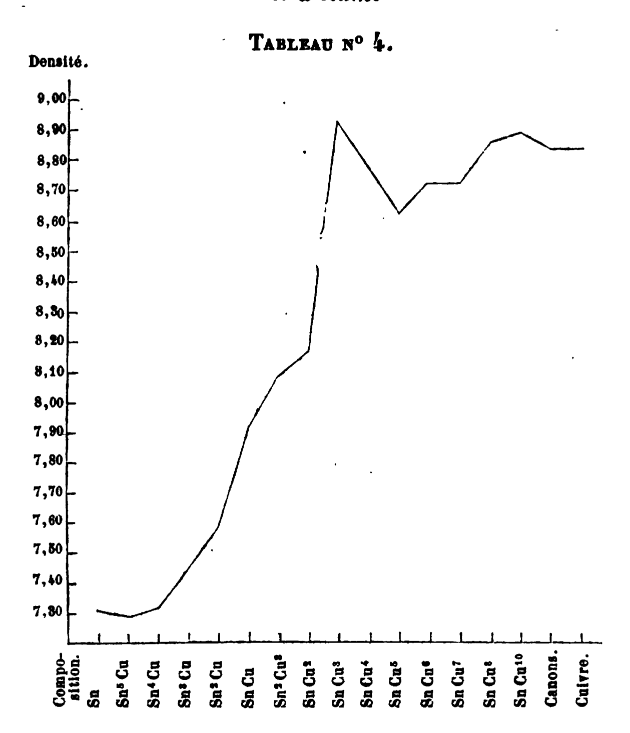
---

(1) CALVERT et JOHNSTON, *Moniteur scientifique*, t. IV, p. 255; 1862.

(2) BRICHE, *Traité de Chimie appliquée aux Arts*. DUMAS, t. III, p. 517.

Courbe représentant les densités comparées des alliages de cuivre et d'étain.

TABLEAU N° 4.



On remarquera qu'il a été fait un grand nombre d'essais pour l'alliage $SnCu^3$ et que tous sont concordants ; que la densité du barreau vérifie les résultats obtenus avec la matière en grains et en poudre.

Les autres propriétés de cet alliage sont également exceptionnelles. Tandis que tous ceux qui le précèdent ont la teinte grise de l'étain, que ceux qui le suivent sont blancs ou jaunes, lui seul se distingue par une couleur bleuâtre. Il n'éprouve aucune liquation ; car, après quatre fusions successives, le dernier produit solidifié possède la composition qu'il avait immédiatement après la coulée.

En conséquence, l'alliage $SnCu^3$ est dans la série des alliages de cuivre et d'étain ce que l'alliage Ag^3Cu^4 est dans la série des alliages de cuivre et d'argent, comme l'a démontré Levol (1).

§ III. — Dureté.

J'ai essayé de diverses méthodes pour arriver à comparer entre eux les alliages de cuivre et d'étain sous le rapport de leur dureté. Aucune ne m'a donné des résultats assez satisfaisants pour que je puisse établir par des nombres leur dureté relative. Je me suis servi en dernier lieu d'un appareil imaginé par un habile ingénieur de Paris, M. Magna, appareil qui sert, depuis mes essais, à l'essai des rails au chemin de fer de l'Est.

Il consiste en un poids qui glisse sans frottement sensible dans un tube en fer où l'on peut le faire tomber d'une hauteur variable et déterminée. Ce poids vient frapper sur un poinçon en acier trempé, qui appuie sur l'échantillon que l'on veut essayer. Cet échantillon est solidement fixé sur un bloc d'acier lié au tube et reposant sur un billot en bois. On n'obtient que des comparaisons très-imparfaites, parce que le même choc produit un enfoncement considérable dans un alliage mou, et dans un alliage dur un enfoncement presque insensible qu'il est très-difficile d'évaluer. Si, pour éviter cet écueil, on frappe un grand nombre de coups, le métal s'écrouit, et des volées de 30 à 60 chocs ne produisent que des résultats insignifiants.

On ne peut pas songer à détruire l'effet de l'écrouissage par le recuit, parce qu'on modifie l'épaisseur de l'enfoncement produit et qu'on altère les surfaces qui doivent être planes et parallèles. On peut tout au plus comparer,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 193.

par ce moyen, comme on le verra plus loin, des métaux dont la dureté est peu différente.

Tout ce que je puis dire, c'est que la dureté, déterminée par ce moyen, croît depuis l'étain jusqu'à l'alliage renfermant le cuivre et l'étain dans le rapport des équivalents. A partir de cet alliage jusqu'à celui qui correspond à la formule $SnCu^5$, le métal est trop cassant pour être essayé. La dureté du bronze des instruments sonores est telle que le poinçon ne s'enfonce pas sensiblement par 100 chocs successifs ou qu'il se brise. La dureté décroît à partir de cet alliage jusqu'au cuivre.

On va examiner maintenant d'une façon spéciale les bronzes usuels.

§ IV. — Bronze servant a la fabrication des instruments sonores.

$$\begin{aligned} Cu &= 78 \text{ à } 82 \\ Sn &= 22 \text{ à } 18 \\ \hline & \quad 100 \end{aligned}$$

D'Arcet ayant constaté que ce bronze, contrairement à l'acier, est adouci par la trempe et durci par le recuit, on s'est proposé de déterminer les modifications que son volume éprouve par la trempe, le recuit et une action mécanique.

1. *Trempe et recuit alternatifs.*

On a coulé des lingots de ce bronze à une température assez élevée, dans une lingotière en fer cylindrique. La solidification avait lieu en quelques instants. Pour la fusion on commençait par chauffer le cuivre seul dans un creuset en terre ; deux ou trois fragments de charbon étaient placés dans ce vase pour éviter l'oxydation. On ajoutait l'étain quand le cuivre était fondu, on brassait et l'on cou-

lait presque immédiatement. Les lingots étaient coupés, puis limés avec soin.

Comme dans tous les essais suivants on a opéré de la même manière, nous allons la décrire une fois pour toutes.

La densité a été prise dans toutes les expériences à deux balances de précision. Celle qui servait à la pesée dans l'eau a été faite spécialement pour cet usage au laboratoire de la Monnaie. On opérait dans de l'eau bouillie. Les lingots étaient suspendus à un fil de crin dont le poids très-faible ($0^{gr},017$ à $0^{gr},020$) était déduit.

La température à laquelle on a fait le grand nombre de déterminations qui suivent a nécessairement varié, mais pour chaque série d'expériences la température n'a jamais oscillé de plus de 3 degrés, la balance étant placée dans une pièce isolée et très-fraîche.

Les échantillons étaient d'un poids relativement élevé et variant souvent dans des limites assez étendues. Dans la première série d'expériences, chaque lingot pesait de 85 à 95 grammes.

Les échantillons à tremper et à recuire étaient chauffés, côte à côte, dans une caisse en tôle, placée dans une autre en fonte remplie de poussier de charbon et couverte par une plaque de fonte. Lorsque les métaux étaient manifestement rouges, on plongeait dans de l'eau fraîche ceux qui devaient être trempés, on refermait la caisse intérieure qu'on recouvrait de poussier de charbon, et on laissait le tout refroidir lentement en recouvrant le feu avec des cendres. Ceci était fait le soir, et l'on ne retirait les échantillons recuits que le lendemain; ils étaient ordinairement assez chauds encore pour qu'on pût difficilement les tenir à la main.

TABLEAU N° 5.

Bronze à 20,80 *pour* 100 *d'étain.*

	Densité.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Après coulée......	8,787	8,858	8,825	8,862	8,863
» trempe......	8,823	8,915	8,863	8,896	8,906
» recuit.......	8,817	8,907	8,847	8,886	8,894
» trempe......	8,849	8,927	8,874	8,907	8,922
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
» coulée.......	8,780	8,715	8,822	8,842	8,747
» recuit.......	8,808	8,739	8,844	8,863	8,871

TABLEAU N° 6.

Bronze à 18 *pour* 100 *d'étain.*

	Densité	
	I.	II.
	P = 71gr,490.	P = 86gr,775.
Après coulée..........	8,737	8,873
» recuit............	8,733	8,863
» trempe..........	8,763	8,911
» recuit............	8,753	8,889
» trempe..........	8,775	8,926
» trempe..........	8,786	8,927

On a coulé une barre de 2 kilogrammes afin d'obtenir une matière bien homogène, parce que, dans l'essai précédent, où l'opération n'avait été faite que sur peu de matière, on avait eu un refroidissement trop rapide par l'addition de l'étain, et l'on a chauffé fortement avant de mettre l'étain. La barre a été découpée en plaques et l'on a opéré sur quatre d'entre elles.

TABLEAU N° 7.

Bronze à 20 pour 100 d'étain.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 132gr,735.	P = 128gr,885.
Après trempe..........	8,704	8,719
» recuit..........	8,712	8,728
» trempe..........	8,730	8,747
» recuit..........	8,724	8,744
» trempe..........	8,756	8,763
» recuit..........	8,741	8,759
» un 2e recuit......	8,751	8,769
» trempe..........	8,775	8,792

	Densité	
	III.	IV.
	P = 136gr,572.	P = 136gr,494.
Après recuit..........	8,752	8,686
» trempe..........	8,780	8,713
» recuit..........	8,777	8,714
» trempe..........	8,804	8,736
» recuit..........	8,815	8,750
» trempe..........	8,841	8,774
» une 2e trempe.....	8,850	8,787
» recuit..........	8,807	8,760

Il résulte de ces trois séries d'expériences que la trempe augmente considérablement la densité du bronze riche en étain, et que le recuit diminue manifestement la densité de ce bronze qui a subi l'action de la trempe. Néanmoins, l'effet du refroidissement lent est loin de détruire l'effet de la trempe, car la densité va croissant jusqu'à s'élever d'une façon notable.

2. *Action alternative de la chaleur et du choc ou de la compression.*

Les quatre échantillons précédents ont été soumis à l'action du balancier; mais, comme ce bronze est fragile, on s'est contenté de les comprimer fortement par l'effort de six hommes au lieu de les frapper par un choc brusque. Les deux plaques trempées ont résisté. Les deux plaques recuites se sont brisées en fournissant, l'une un fragment pesant $80^{gr},335$, et l'autre un fragment pesant $64^{gr},644$, sur lesquels on a opéré.

Deux échantillons ont été successivement recuits, les deux autres successivement trempés. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 8.

	Densité	
	I.	II.
	$P = 128^{gr},238$.	$P = 64^{gr},644$.
Après compression.....	8,796	8,775
» trempe.........	8,804	8,804
» compression.....	8,805	8,789
» trempe.........	8,809	8,826
» compression.....	8,818	8,840
» trempe.........	8,819	8,845
» compression.....	8,827	8,865
» trempe.........	8,828	8,866
» compression.....	8,837	8,889
» trempe.........	8,841	8,897
» choc...........	8,850	8,922
» trempe.........	8,857	8,925
» choc...........	8,870	8,939
» trempe.........	8,871	8,937
» choc...........	8,877	8,948

	Densité.	
	I.	II.
	P = 128gr,238	P = 64gr,644.
Après trempe.........	8,880	8,944
» choc...........	8,888	8,955
» trempe.........	8,887	8,951
» choc...........	8,898	8,952
» trempe.........	8,906	»
La densité s'élève de...	0,102	0,177

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 121gr,537.	P = 80gr,335.
Après compression.....	8,782	8,792
» recuit..........	8,767	8,803
» compression.....	8,760 se gerce	8,796 se gerce (1)
» recuit..........	8,763	8,814
» compression.....	8,766 fissure sur le bord	8,812
» recuit..........	8,772	8,824
» compression.....	8,776	8,817
» recuit..........	8,788	8,844
» compression.....	8,795	8,835
» recuit..........	8,799	8,849
» choc...........	8,805	8,842
» recuit..........	8,823	8,866
» choc...........	8,832	8,851 fissure
» recuit..........	8,846	8,856
» choc...........	8,836	8,841
» recuit..........	8,850	8,829
» choc...........	8,840 fissure	8,824 fissure
» recuit..........	8,882	8,845
» choc...........	8,854 se fend	8,836
Gain de densité	0,072	0,044

(1) On enlève les gerçures avec la lime.

Le fait saillant qui ressort de ces nombres, c'est que la densité croît après l'action mécanique, la trempe et le recuit dans une proportion notable. L'augmentation est plus forte dans les échantillons trempés. Il faut remarquer qu'on ne peut attacher qu'une confiance limitée aux nombres obtenus avec le métal recuit, parce qu'il se gerce, se fissure même sur les bords, tandis qu'il ne s'altère nullement quand il a été trempé.

Comme on admet dans les Ouvrages que la trempe a pour effet de diminuer la densité de ce bronze ([1]), j'ai tenu à vérifier rigoureusement ce point, et j'ai fait beaucoup d'autres essais en faisant varier la composition (de 18 à 22 pour 100 d'étain), la forme et le poids des échantillons. Tous sont concordants, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU N° 9.

	Densité.			
	I.	II.	III.	IV.
Bronze coulé	8,872	8,682	8,822	8,527
» trempé	8,907	8,723	8,836	8,543
» frappé	8,915	8,843	8,895	8,771
» trempé	8,928	8,842	8,904	8,777
» frappé	8,938	8,909	8,923	8,871
» trempé	8,947	8,910	8,930	8,877
» frappé	»	8,932	»	8,918
» trempé	»	»	»	8,927
» frappé	»	»	»	8,937
» trempé	»	»	»	8,945
» frappé	»	»	»	8,944
Augmentation de densité	0,075	0,250	0,108	0,417

([1]) DUSSAUSSOY, *Annales de Chimie et de Physique*, t. V, p. 228, on lit : Alliage de cuivre 80 et étain 20.

	Non trempé.	Trempé.	Trempé puis détrempé.	Chauffé et refroidi lentement.
Densité	8,670	8,520	8,611	8,660

L'épaisseur a été réduite dans ces essais de 17 à 7 millimètres.

Lorsque ce bronze est refroidi lentement, les essais sont moins probants, parce que la matière se brise ou du moins se gerce facilement par le choc. Néanmoins, comme mon but primitif, en entreprenant ce travail, était d'arriver à éclaircir les phénomènes obscurs de la trempe, et que je comptais, pour les éclairer, sur les variations de densité, j'ai tenté beaucoup d'essais, soit en comprimant la matière plus faiblement, soit en la préservant du choc par un corps intermédiaire. Voici quelques résultats :

TABLEAU N° 10.

	Densité.	
	I.	II.
Après la coulée	8,660	8,695
» le refroidissement lent	8,653	8,683
» la compression	8,738	8,750
» le refroidissement lent	8,790	8,793
» la compression	8,833	8,831

Ainsi il y a toujours accroissement de densité, soit que l'on trempe, soit que l'on refroidisse lentement les bronzes riches en étain après les avoir frappés ou comprimés.

Ces essais confirment de la manière la plus nette le fait établi par Darcet que la trempe adoucit les bronzes riches en étain, car on peut aplatir au balancier les bronzes trempés, tandis que ce n'est qu'exceptionnellement, ou en prenant des précautions particulières, qu'on arrive à les soumettre à la même action mécanique sans les briser lorsqu'on les a réchauffés et refroidis lentement.

Ce fait, étant l'inverse de celui qu'on observe avec l'acier, m'a conduit à examiner la nature des variations qu'éprouve la densité de l'acier lorsqu'on le place dans les conditions précédentes.

3. *Action de la trempe et du recuit sur l'acier.*

Réaumur et Rinnmann ont admis que le volume de l'acier trempé est plus grand de $\frac{1}{48}$ que celui de l'acier qui n'a pas été soumis à l'action de la trempe. Karsten, sans contester absolument cette opinion, ne considère pas comme démontré que l'acier diminue de densité par la trempe. M. le colonel Caron, dans le cours de ses remarquables travaux sur l'acier, a établi que la trempe augmente le volume de l'acier. Ainsi, après trente trempes successives, la densité, qui était de 7,817, était devenue 7,743 ([1]), et il a conclu de ses recherches que l'on pouvait assimiler l'effet de la trempe à l'effet produit par le choc d'un marteau sur le métal porté au rouge.

On a opéré sur de l'acier de très-bonne nature, servant à la fabrication des coins, à la Monnaie de Paris. Les échantillons pesaient de 130 à 150 grammes.

TABLEAU N° 11.

	Densité.		
	I.	II.	III.
Barreaux forgés	7,839	7,846	7,839
» après trempe	7,735	7,749	7,738
» » recuit	7,831	7,833	7,828
	IV.	V.	VI.
Barreaux forgés	7,841	7,839	7,841
» après recuit	7,843	7,845	7,843
» » trempe	7,758	7,763	7,755

Ainsi la trempe produit, sur l'acier forgé ou recuit, un

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 janvier 1873.

effet inverse de celui qu'elle produit sur les bronzes riches en étain : elle diminue sa densité au lieu de l'augmenter; d'où l'on voit que la trempe diminue la densité de l'acier recuit et le rend dur, tandis que la trempe augmente la densité du bronze recuit et le rend doux.

4. *Action du balancier ou du laminoir et du recuit sur l'acier.*

On a opéré sur deux disques de l'acier qui avait servi aux expériences précédentes.

Tableau n° 12.

	Densité.	
	P = 85gr,830.	P = 83gr,465.
Acier forgé	7,845	7,847
» après un recuit	7,849	7,849
» » l'action du balancier	7,839	7,843
» » un 2e recuit	7,844	7,843
» » une 2e frappe	7,838	7,839
» » un 3e recuit	7,844	7,845
» » une 3e frappe	7,837	7,841
» » un 4e recuit	7,849	7,854
» » une 4e frappe	7,849	7,849
» » un 5e recuit	7,844	7,845

Comme les variations dans la densité, résumées dans le tableau précédent, sont très-faibles, j'ai cherché à les rendre plus fortes en faisant passer, sous un laminoir en acier, de petits barreaux d'acier bien recuits. Le tableau suivant montre que, si les résultats sont dans le même sens, ils ne sont pas plus accentués, et l'expérience est très-vite arrêtée parce que le métal se gerce.

TABLEAU N° 13.

	Densité.	
	P = 77gr, 242.	P = 76gr, 595.
Acier recuit	7,832	7,833
» laminé	7,827	7,824
» recuit	7,829	7,830
» laminé	7,822	7,820
» recuit	7,826	7,827
» laminé	7,816	7,822

Les différences que présentent le bronze et l'acier, quand on les soumet à des recuits et à des trempes alternatifs, se retrouvent ici, mais à un degré moindre. Tandis que l'action mécanique accroît la densité du bronze recuit, elle amène une diminution très-légère, mais sensible cependant, dans la densité de l'acier recuit, et, en résumé, la trempe et le choc augmentent la densité du bronze recuit, tandis que la trempe et le choc diminuent la densité de l'acier recuit. Seulement les variations sont très-nettes pour le bronze et elles sont très-faibles pour l'acier.

5. *Travail des bronzes riches en étain.*

Quand on examine le tableau n° 12, on voit que la densité est ramenée par le recuit sensiblement à ce qu'elle était avant l'action du balancier : après cinq recuits et quatre actions énergiques du balancier, elle n'a pas subi de variation sensible, et, par conséquent, on s'explique comment un bloc d'acier recuit, soumis à l'enfoncement pour en fabriquer un coin, subit vingt, trente et même beaucoup plus de recuits et de frappes sans que l'on remarque de différences dans la facilité du travail ; le recuit ramène le métal à l'état où il était avant l'action mécanique.

A la suite des recherches publiées en 1814 par d'Arcet [1] sur l'adoucissement que la trempe produit sur les bronzes, on fit, dans divers endroits et notamment à l'École des Arts et Métiers de Châlons, des essais de fabrication de tamtams et de cymbales, instruments qu'on ne fabriquait pas et qu'on ne fabrique pas encore dans les pays européens, mais qu'on tire de la Chine ou de la Turquie d'Asie, et M. Maillard, chef de la fonderie de l'École de Châlons, réussit à en obtenir un certain nombre avec un alliage trempé contenant

Cuivre.................	80,5	100.
Étain..................	19,5	

On pensa alors que ce procédé n'était autre que celui dont se servent les Orientaux, et cette opinion est généralement admise aujourd'hui dans les cours de Chimie. Plus tard, St. Julien avança que les Chinois travaillent le bronze au rouge [2]; mais d'Arcet crut que St. Julien avait été induit en erreur [3], parce que le bronze prend une grande densité quand on le chauffe, que la densité des instruments chinois est notablement plus faible que celle des bronzes chauffés, et qu'enfin ce bronze est pulvérisable au rouge. En présence de ces renseignements contradictoires, je consultai les meilleurs fabricants d'instruments de Paris, MM. Gautrot et Lecomte, qui m'affirmèrent que le travail à froid de ce bronze n'est pas praticable industriellement, même après la trempe, et je sus, d'autre part, que M. Maillard n'arrivait qu'avec la plus grande peine à réussir ces instruments, qu'on en brisait un grand nombre dans le cours du travail et qu'ils avaient toujours plus d'épaisseur

---

(1) D'Arcet, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, p. 289; 1814.
(2) St. Julien, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIV, p. 329; 1833.
(3) D'Arcet, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIV, p. 331; 1833.

que les instruments chinois. J'analysai alors des fragments authentiques de tam-tams chinois, et j'y trouvai :

Étain sur 100 parties.

22,80
21,20
20,80
19,67.

J'en pris la densité sur deux échantillons assez volumineux. Elle fut :

Pour l'un....................	8,909
Pour l'autre..................	8,948.

Je soumis à la température du rouge-cerise du bronze à 20 pour 100 d'étain et je constatai, comme l'a indiqué d'Arcet, que ce métal se réduit en grains par le choc.

Je cherchai alors si ce métal ne serait pas, ainsi que le zinc, malléable à des températures intermédiaires. Vers 100 à 200 degrés il est cassant, comme à froid ou au rouge-cerise; mais, au rouge sombre et un peu au-dessous de cette température il se forge aussi facilement que le fer ou le bronze d'aluminium. A ces températures, il s'aplatit sans se rompre sous les plus puissants marteaux; il se lamine si facilement qu'on peut l'amener, en quelques passes, d'une épaisseur de 14 millimètres à celle de 1 à 2 millimètres, et, en forçant un peu la température, il devient tellement mou qu'il se replie sur lui-même et qu'on peut l'emboutir, le recourber par de très-légers chocs. En un mot, le travail gagne en sûreté et en rapidité et devient possible, industriellement parlant.

Il restait à constater si la densité se rapprochait de celle que l'on obtient par le battage à froid et de celle du métal chinois. Pour s'en assurer, on a chauffé au rouge les deux

échantillons trempés qui font l'objet du tableau n° 8, et l'on a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU N° 14.

	Densité. I.	Densité. II.
Métal trempé	8,906	8,952
Métal battu au rouge de façon à diminuer son épaisseur du quart	8,953	8,942
Métal trempé de nouveau	8,958	8,924
Métal battu de nouveau plus faiblement en raison de sa minceur	8,939	»
Métal trempé une nouvelle fois	8,933	»
Métal battu faiblement	8,920	»

Le métal précédent ayant été longtemps battu à froid, j'ai répété ces opérations à chaud sur du métal neuf.

TABLEAU N° 15.

	Densité.
Matière coulée	8,764
» après un 1er battage au rouge sombre	8,893
» » un 2e »	8,941
» » un 3e »	8,948
» » un 4e »	8,943
» » un 5e »	8,927

L'épaisseur avait été réduite de 6 à 1 millimètre.

On a répété les mêmes essais à chaud sur des alliages contenant de 18,5 à 21,5 d'étain, après les avoir coulés à une très-haute température.

TABLEAU N° 16.

	Densité.
Bronze à 18,5 pour 100 d'étain après coulée à une haute température	8,882
Le même après un battage prolongé au rouge sombre	8,938
Bronze à 20 pour 100 d'étain après coulée à une haute température	8,912

	Densité.
Le même après un battage prolongé au rouge sombre	8,920
Bronze à 21,5 pour 100 d'étain après coulée à une très-haute température	8,938
Le même après battage prolongé au rouge sombre	8,929
Bronze à 20 pour 100 d'étain laminé au rouge	8,819 8,837 8,865 8,873

L'épaisseur avait été réduite de 6 à 1 millimètre.

Il résulte de ces essais deux faits : 1° le travail à chaud n'élève pas la densité plus que le travail à froid ; 2° le métal atteint très-rapidement cette densité par le travail à chaud et sans danger de rupture, tandis que, à froid, l'action est extrêmement lente et très-difficile.

Si j'ajoute que les tam-tams chinois portent la trace de nombreux coups de marteaux, qui indiquent que le métal a été travaillé lorsqu'il était ramolli par la chaleur, on admettra, je pense, comme je le fis à l'époque où je publiai ces résultats ([1]), que le travail à froid n'est pas exécuté en Chine, comme le supposait d'Arcet, et que la fabrication tentée à l'École des Arts et Métiers de Châlons n'était pas celle qu'on exécute dans l'Orient, mais qu'elle s'y fait à chaud, comme l'avait annoncé St. Julien.

S'il était resté quelque incertitude, elle aurait disparu, parce que, quelques jours après la publication de ces recherches, MM. St. Julien et Champion publiaient de leur côté un Ouvrage où M. Champion annonçait avoir vu ce travail en Chine, et qu'il s'opérait à chaud ([3]).

Nous nous réunîmes alors, M. Champion et moi, pour

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 343.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 985.

([3]) *Industries anciennes et modernes de l'empire chinois* ; Lacroix, 1869

réaliser industriellement ce *desideratum* des arts des pays européens, et nous avons pleinement réussi à fabriquer, dans l'usine de MM. Cailar et Guin, deux tam-tams qui ont les caractères extérieurs et la sonorité des instruments chinois. Seulement nous avons utilisé la facilité avec laquelle j'avais observé que ce bronze se lamine pour abréger l'opération et diminuer la main-d'œuvre, en soumettant d'abord l'alliage coulé très-épais et porté au rouge sombre à l'action du laminoir, outil qui, suivant M. Champion, n'est pas connu des Chinois, et que, dans tous les cas, il a constaté *de visu* n'être pas employé par eux au dégrossissage du bronze, dans la fabrication des instruments sonores.

§ V. — Bronzes moins riches en étain, se rapprochant du bronze des canons et du bronze des sous par leur composition.

$$\begin{array}{l} Cu = 94 \text{ à } 88 \\ Sn = 6 \text{ à } 12 \\ \hline \phantom{Sn = 6 \text{ à }} 100 \end{array}$$

Ces bronzes ont été soumis aux mêmes essais que les précédents.

1. *Trempe et recuit alternatifs.*

Tableau n° 17.

Alliage de $\left\{ \begin{array}{l} 88\,Cu \\ 12\,Sn \end{array} \right\}$ 100.

	Densité. P = 47gr,806.
Après trempe................	8,625
» recuit................	8,632
» trempe................	8,624
» recuit................	8,635
» trempe................	8,632

Tableau n° 18.

Bronze des canons { 90 Cu / 10 Sn } 100.

	Densité.			
	I.	II.	III.	IV.
	$P=69^{gr},686$	$P=70^{gr},902$	$P=112^{gr},468$	$P=140^{gr},783$
Après coulée....	8,564	8,677	8,684	8,491
» trempe...	8,516	8,635	8,657	8,428
» recuit....	8,528	8,643	8,670	0,431
» trempe...	8,532	8,645	8,671	8,437
» recuit....	8,536	8,648	8,674	8,434
» trempe...	8,529	8,648	8,673	8,436
» recuit....	8,526	8,643	8,676	»
» trempe...	»	8,626	8,664	»

	Densité.	
	V.	VI.
	$P=69^{gr},198$.	$P=112^{gr},520$.
Après coulée	8,541	8,705
» recuit	8,491	8,689
» trempe	8,495	8,684
» recuit.	8,504	8,692
» trempe	8,505	8,693
» recuit.......	8,479	8,651
» trempe		8,661

Tableau n° 19.

Bronze { 94 Cu / 6 Sn } 100.

	Densité.
	I.
	$P=141^{gr},830$.
Après coulée..	8,537
» trempe.	8,491
» recuit..	8,501
» trempe.	8,502
» recuit..	8,507
» trempe.	8,505

	Densité.	
	II.	III.
	$P=152^{gr},516$	$P=76^{gr},599$
Après coulée.	8,519	
» recuit..	8,492	8,807
» trempe.	8,491	8,806
» recuit..	8,496	8,802
» trempe.	8,495	8,804
» recuit..	8,496	8,809

Il résulte de ces nombres que les bronzes peu riches en étain, susceptibles d'être frappés à froid ou même laminés, comme le bronze des sous et celui des canons, n'augmentent pas de densité par la trempe et le recuit, comme les précédents.

2. *Recuit ou trempe et laminage alternatifs.*

TABLEAU N° 20.

Bronze { 94 Cu, 6 Sn } 100.

	Densité. I. P = 122gr,130.	Densité. II. P = 65gr,590.
Après coulée.........	8,541	»
» laminage.......	8,672	8,758
» trempe........	8,643	8,761
» laminage.......	8,722	8,838
» trempe........	8,694	8,833
» laminage.......	8,772	8,871
» trempe........	8,770	8,872
» laminage.......	8,827	8,921
» trempe........	8,824	8,926
» laminage.......	8,897	8,929
» trempe........	8,907	8,936
» laminage.......	8,913	8,939
» trempe........	8,919	8,739
» laminage.......	8,933	
La densité augmente de	0,392	0,181

	Densité. III. P = 127gr,920.	Densité. IV. P = 81gr,109.
Après coulée.........	8,541	»
» laminage........	8,669	8,773
» recuit..........	8,627	8,772

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 127gr,920.	P = 81gr,109.
Après laminage........	8,722	8,836
» recuit..........	8,729	8,839
» laminage........	8,801	8,874
» recuit..........	8,801	8,875
» laminage........	8,851	8,913
» recuit..........	8,852	8,923
» laminage........	8,904	8,928
» recuit..........	8,919	8,929
» laminage........	8,922	8,931
» recuit..........	8,931	8,934
» laminage........	8,935	
La densité augmente de.	0,394	0,161

La matière a été réduite de l'épaisseur de 10 millimètres à celle de 1 millimètre.

Si l'on compare ces résultats à ceux que donnent les bronzes riches en étain, on trouve que la trempe et le recuit amènent sensiblement le même accroissement dans la densité, tandis que l'augmentation avait été plus forte (tableau n° 8) pour le métal trempé dans les alliages riches en étain. Ces alliages ont paru se travailler aussi bien après le recuit qu'après la trempe.

On a cherché à vérifier ce dernier point, en opérant dans les conditions industrielles, c'est-à-dire en réchauffant le métal dans le moufle en présence de l'air, et l'on a opéré comparativement sur du bronze à 10 et sur du bronze à 6 pour 100 d'étain, qui étaient sous forme de flans d'une épaisseur de 4 millimètres. L'action mécanique, la chaleur ont été les mêmes : la seule différence était dans le refroidissement : tandis qu'un échantillon était trempé rouge, l'autre était abandonné à l'air. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU N° 21.

1° *Bronze à 10 pour 100 d'étain.*

	Densité. I. P=66gr,928.
Après 6 coups de balancier..........	8,887
» recuit......................	8,833
» 9 coups de balancier.	8,905
» recuit......................	8,902
» 96 coups (et 32 recuits).......	8,930
» recuit......................	8,935
	II. P=66gr,958.
Après 6 coups de balancier..........	8,898
» trempe.....................	8,894
» 9 coups de balancier..........	8,904
» trempe.....................	8,897
» 96 coups (32 trempes).........	8,904
» trempe.....................	8,905

2° *Bronze à 6 pour 100 d'étain.*

	III. P=66gr,002.
Après 6 coups de balancier..........	8,924
» recuit......................	8,923
» 9 coups de balancier...........	8,936
» recuit......................	8,928
» 57 coups (19 recuits)..........	8,931
» recuit......................	8,932
	IV. P=65gr,242.
Après 6 coups de balancier..........	8,928
» trempe.....................	8,924
» 9 coups de balancier..........	8,929
» trempe.....................	8,923
» 57 coups (19 trempes)........	8,934
» trempe...............	8,935

La trempe et le recuit se comportent d'une façon analogue, presque identique même pour le bronze à 6 pour 100 d'étain, qui se rapproche par sa composition du bronze des sous. Ainsi la densité, après 72 coups de balancier entremêlés de 24 recuits, s'est élevée de 8,924 à 8,932, et, par la trempe, de 8,928 à 8,935. L'ouvrier n'a pas observé de différences dans la dureté du métal recuit ou trempé, et le relief obtenu a été le même.

On a préparé deux lames des bronzes précédents d'une épaisseur de 15 millimètres, et on les a soumises au travail ordinaire de la monnaie, après avoir coupé ces lames en deux, en ayant soin de recuire une des moitiés et de tremper l'autre. On les a amenées à l'épaisseur des flans de 5 centimes, c'est-à-dire de 1 millimètre, on a découpé les flans et l'on en a pris le poids.

Tableau n° 22.

Bronze à 10 *pour* 100 *d'étain.*

Poids de 15 flans après	3	trempes.........	76gr,90
»	6	»	32,36
»	10	»	53,50
Poids de 15 flans après	3	recuits..........	77gr,27
»	6	»	32,07
»	10	»	54,70

Bronze à 6 *pour* 100 *d'étain.*

Poids de 15 flans après	3	trempes.........	73gr,82
»	6	»	32,14
»	10	»	48,95
Poids de 15 flans après	3	recuits..........	73gr,98
»	6	»	31,49
»	10	»	51,00

On n'a observé aucune différence dans le travail de chaque alliage, soit qu'il ait été recuit, soit qu'il ait été trempé; et le poids des flans recuits ne diffère pas sensiblement de celui des flans trempés.

Le directeur de la fabrication de la Monnaie de Paris, M. Bijon, à qui je dois d'ailleurs beaucoup de remercîments pour toutes les facilités qu'il m'a procurées dans l'exécution de ces recherches, m'a assuré qu'on n'avait pas observé de différences dans le travail des sous à une certaine époque où, la fabrication étant peu active, on laissait refroidir les lames dans l'air au lieu de les tremper dans l'eau.

Néanmoins il est préférable de refroidir rapidement le bronze pour atténuer son oxydation, et surtout pour détacher les écailles d'oxyde qui se forment pendant le réchauffage et qui ont le double inconvénient de salir le laminoir et d'altérer la lame où elles s'incrustent.

3. *Liquation du bronze des canons.*

La liquation n'est pas si considérable qu'on le suppose généralement. Le tableau suivant résume quelques-unes des nombreuses analyses que nous avons faites pendant le siége de Paris, avec mon collègue, M. Desmarais, sur des canons de 7 coulés chez M. Thiébault et chez MM. Cailar et Guin.

Dans le tableau n° 24 se trouve l'analyse, faite par M. Drouin et par moi, des différentes parties d'un même canon de 7, fondu à l'Ecole des Arts et Métiers d'Angers, que je dois à l'obligeance de M. Soux, chef de l'atelier de l'ajustage de cet établissement.

TABLEAU N° 23.

Intérieur.

Échantillons pris.

N° 1.	Sn.	Zn.	Pb.	Cu (¹).
A la culasse..........	8,72	1,80	0,92	88,56
A la haut. des tourillons.	7,18	2,00	0,74	90,08
Vers la bouche........	7,08	1,60	0,83	90,49
N° 2.				
A la culasse..........	9,85	2,40	1,86	85,89
Aux tourillons........	9,44	2,20	1,86	86,50
Vers la bouche........	8,84	2,40	1,86	86,90
N° 3.				
A la culasse..........	9,44	0,93	0,90	88,43
Aux tourillons........	9,74	1,11	0,60	88,55
Vers la bouche........	8,98	0,93	0,85	89,24

Extérieur.

Échantillons pris.

N° 1.	Sn.	Zn.	Pb.	Cu (¹).
A la culasse...........	8,74	2,00	0,83	88,43
A la haut. des tourillons.	8,72	2,00	0,93	88,35
Vers la bouche........	7,70	1,60	0,83	89,87
N° 2.				
A la culasse...........	9,96	1,80	1,86	86,38
Aux tourillons........	9,85	2,40	1,86	85,89
Vers la bouche........	9,66	2,40	1,86	86,08
N° 3.				
A la culasse..........	9,93	1,21	0,80	88,06
Aux tourillons........	8,72	1,11	1,00	89,17
Vers la bouche........	8,92	1,21	0,80	89,07

(¹) Déterminé par différence.

TABLEAU N° 24.

Longueur du canon avec sa masselotte..	3^{m},512
» de la masselotte............	1,500

Les copeaux intérieurs ont été pris dans un cylindre de 65 millimètres de diamètre ayant le même axe que la pièce. Ils ont été parfaitement lavés à l'éther.

Intérieur.

Distance de la culasse.	Sn.	Pb (¹).	Zn.	Cu (²).
0^{m},40..........	8,965	0,165	1,600	89,270
0,60..........	9,014	»	2,000	88,821
0,80..........	9,014	»	2,200	88,621
1,00..........	8,726	»	1,200	89,909
1,20..........	9,046	»	0,800	89,989
1,40..........	8,732	»	1,200	89,903
1,60..........	8,762	»	0,600	90,473
1,80..........	8,999	»	0,800	90,036
Bouche........	8,762	»	2,100	88,973

Moyenne de l'étain à l'intérieur... 8,907

Extérieur.

Distance de la culasse.	Sn.	Pb.	Zn.	Cu (²).
0^{m},40..........	9,662	0,165	1,600	88,573
0,60..........	9,282	»	1,600	88,953
0,80..........	9,454	»	2,000	88,381
1,00..........	9,676	»	1,200	88,959
1,20..........	9,581	»	0,800	89,454
1,40..........	9,550	»	1,400	88,885
1,60..........	9,314	»	2,000	88,521
1,80..........	9,534	»	1,000	89,301
Masselotte à 0^{m},65 de la bouche.	9,344	»	0,100	90,391

Moyenne de l'étain à l'extérieur.. 9,507

(¹) Moyenne du plomb trouvé dans les diverses parties réunies.

(²) Déterminé par différence.

La partie du canon qui est dans l'axe de la pièce, et qui disparaît par le forage, ne présente pas d'homogénéité, surtout vers la culasse. On y aperçoit des grains cristallins de teinte grise qui, séparés aussi bien que possible, ont donné à l'analyse :

Étain.......	12,30	11,21	13,89	14,49
Zinc.......	3,20	5,40	6,40	»

Il ne s'ensuit pas que les parties centrales soient plus riches en étain. L'expérience montre, au contraire, que la périphérie est plus riche en étain que l'intérieur. Ce dernier fait, qui résulte manifestement des tableaux précédents, avait été déjà constaté par le colonel Dussaussoy, contrairement à l'opinion généralement admise autrefois dans les fonderies de canons.

Le tableau suivant n'indique pas que la masselotte ait pour effet d'augmenter la densité de la pièce, comme on l'avait également supposé.

TABLEAU N° 25.

Distance de la culasse.	Quantité d'étain pour 100.	Densité.
0,20..........	10,498	8,472
0,40..........	9,065	8,539
0,60..........	9,140	8,539
0,80..........	8,752	8,549
1,00..........	9,039	8,460
1,20..........	9,291	8,618
1,40..........	9,048	8,549
1,60..........	8,969	8,500
1,80..........	8,526	8,458
2,00..........	8,530	8,374

4. *Fabrication des médailles.*

L'analyse des médailles antiques montre que, si quelquefois les anciens se servaient du cuivre pour cet usage, ils employaient ordinairement des bronzes dans lesquels la proportion d'étain varie entre de grandes limites (de 1 à 25 pour 100). La fabrication des médailles avec un bronze riche en étain n'est plus possible de nos jours, à cause de sa dureté, parce qu'on exige un relief considérable, tandis qu'il était très-faible dans les médailles de l'antiquité. On a tout à fait renoncé au bronze dans notre pays, et on lui a substitué le cuivre, qui n'est pas sans présenter de sérieux inconvénients. Il se patine mal; il n'a pas de son; sa teinte rouge n'est pas artistique, et on la dissimule par un bronzage artificiel, qui tient mal et qui varie de ton d'une médaille à l'autre.

En 1828, M. de Puymaurin fit un grand nombre d'essais, continués jusqu'en 1832, à la suite desquels on adopta un alliage de 94 de cuivre, 4 d'étain et 2 de zinc, avec lequel on fabriqua de temps à autre des médailles jusqu'en 1847, époque à laquelle on y renonça tout à fait par suite de la dureté du métal, qui amenait une détérioration des coins.

La dureté des bronzes croît, en effet, très-rapidement avec la teneur en étain, et voici la moyenne de beaucoup d'essais à l'appareil décrit plus haut.

	Chocs nécessaires pour obtenir un enfoncement de	
	4mm.	1mm.
Cuivre	19	7
Bronze à 97 de cuivre	23	8 à 9
» 96 »	27	10
» 95 »	38	14
» 94 »	40	15
» 90 »	On n'arrive pas avec 70 chocs.	

A la suite de ces essais, on a frappé diverses médailles à l'atelier de la Monnaie de Paris avec des alliages différents, dans les conditions ordinaires de la fabrication. Les différences, peu saillantes pour les médailles inférieures à 35 millimètres, s'accentuent quand le module atteint 50 millimètres. Il a fallu, dans ce dernier cas,

Avec le cuivre pur..............	7 passes.
» le bronze à 97 de cuivre...	10 »
» le » 96,5 » ...	12 »
» le » 96 » ...	13 à 14
» le » 95 » ...	16 à 17
L'alliage à 95 cuivre, 4 étain, 1 zinc.	14
» 94 » 4 » 2 »	16 à 18

d'où je crois pouvoir conclure que le bronze à 96 et à 97 de cuivre se prêterait avec avantage notable et sans inconvénient sérieux à la fabrication des médailles. Sa dureté, beaucoup moindre que celle de l'alliage de M. de Puymaurin, n'est pas beaucoup plus forte que celle du cuivre; il possède une certaine sonorité et se coule très-bien; son laminage est régulier et sa teinte est plus artistique que celle du cuivre.

L'action du balancier et de la chaleur modifie très-peu sa densité.

TABLEAU N° 26.

Densité.	Médaille de 68mm en bronze à 4 d'étain p. 100.	Médaille de 68mm en alliage de Cu94, Sn4, Zn2.
Après le premier recuit...	8,926	8,901
» la première frappe..	8,944	8,909
» le deuxième recuit..	8,940	8,912
» la deuxième frappe..	8,941	8,916
» le troisième recuit..	8,939	8,910
» la troisième frappe..	8,946	8,916
» le quatrième recuit..	8,943	8,911
» la quatrième frappe..	8,947	8,915
» le cinquième recuit..	8,940	8,912

§ VI. — Cuivre pur. Sa perméabilité aux liquides. Cuivre allié au fer.

On a fait usage, soit du cuivre sensiblement pur qui a servi aux essais précédents, soit de très-beau cuivre en planches, qui est employé à la Monnaie de Paris pour la fabrication des médailles.

1. *Trempe et recuits alternatifs.*

Tableau n° 27.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 101gr,561.	P = 100gr,892.
Cuivre laminé.......	8,921	8,923
» recuit.......	8,888	8,891
» trempé......	8,868	8,856
» recuit.......	8,852	8,853
» trempé......	8,828	8,831
» recuit... ...	8,812	8,809
» trempé......	8,788	8,785
» recuit.......	8,781	8,783
Diminution de densité.	0,140	0,140

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 102gr,987.	P = 102gr,104.
Cuivre laminé.......	8,915	8,919
» trempé.......	8,908	8,911
» recuit.......	8,858	8,865
» trempé......	8,834	8,840
» recuit.......	8,833	8,840
» trempé......	8,806	8,819
» recuit.......	8,797	8,810
» trempé......	8,773	8,785
Diminution de densité.	0,142	0,134

2. *Recuit ou trempe et laminage alternatifs.*

TABLEAU N° 28.

	Densité. I. P = $79^{gr},835$.
Cuivre laminé...........	8,877
» recuit............	8,767 à 8,770
» laminé...........	8,831
» recuit............	8,751 à 8,756
» laminé...........	8,825
» recuit............	8,758
» laminé...........	8,868
» recuit............	8,744 à 8,755

	Densité. II. P = $79^{gr},765$.
Cuivre laminé............	8,874
» trempé...........	8,786 à 8,791
» laminé...........	8,841
» trempé...........	8,816
» laminé...........	8,850
» trempé...........	8,839
» laminé...........	8,876
» trempé...........	8,849

Ces expériences montrent que l'action de la chaleur abaisse considérablement la densité du cuivre; car, même après un laminage très-énergique, qui a réduit l'épaisseur de la lame de 9 millimètres à $1^{mm},5$, la densité a diminué notablement.

3. *Porosité du cuivre. Sa perméabilité aux liquides.*

On remarquera que, dans le tableau précédent, la densité, après le recuit et la trempe, est représentée par plusieurs nombres. Cela tient à ce que le cuivre augmente de poids

par son séjour, même peu prolongé, dans l'eau, lorsqu'il a été chauffé, soit au milieu de poussier de charbon, soit dans une caisse vide entourée de poussier de charbon.

Toutes les personnes qui ont travaillé ou manié le cuivre ont remarqué qu'il est rare de n'y pas rencontrer de petites cavités, et les fondeurs savent qu'il est très-difficile d'obtenir une lame bien saine de ce métal.

MM. Marchand et Scheerer attribuent cet effet à ce que le cuivre fondu contiendrait de l'oxygène qui se dégage au moment de la solidification, par un phénomèn eanalogue à celui du rochage de l'argent.

La perméabilité n'est pas due à cette seule cause; car du cuivre laminé qui n'est nullement poreux le devient par le réchauffement au milieu du charbon ou dans une caisse entourée de charbon.

Elle tient à diverses autres causes, et d'abord à ce que le cuivre coulé, même après avoir été fondu en présence du charbon, contient une petite quantité d'oxyde, qui est décomposé par l'action réductrice du charbon à la température du recuit.

TABLEAU N° 29.

	Poids d'un barreau de cuivre.	Immergé pendant 20 heures dans de la benzine, il en absorbe
Après un premier recuit, dans une caisse vide entourée de charbon.	gr 73,692	gr 0,027
Après un deuxième recuit, dans une caisse vide entourée de charbon.	73,685	0,020
Après un troisième recuit, dans une caisse vide entourée de charbon	73,681	0,012

Cette augmentation de poids est due à une simple absorption du liquide dans l'intérieur du métal; car elle a lieu avec des liquides très-différents, et le métal reprend, par une simple exposition à l'air, son poids primitif.

TABLEAU N° 30.

Poids d'un échantillon de cuivre			101,141 gr
»	de cet échantillon après 2 jours dans l'eau		101,168
»	»	l'air sec	101,143
»	»	la benzine	101,155
»	»	l'air sec	101,142
»	»	l'eau	101,160
»	»	l'air sec	101,145
»	»	1 recuit dans du charbon	101,139
»	»	2 jours dans l'eau	101,226
»	»	» l'air sec	101,144

On enlève au cuivre cette porosité en le laminant.

TABLEAU N° 31.

Cuivre fondu, puis coulé à une température peu élevée.

Poids dans l'air		78,442 gr
» après un jour dans l'eau		78,500
»	» l'air	78,443
» après laminage		78,439
» après trois jours dans la benzine		78,439

Le cuivre fondu, puis coulé à une très-haute température, ne possède pas cette perméabilité.

Poids d'un échantillon de cuivre coulé très-chaud	123gr,740
Poids de cet échantillon de cuivre après trois jours dans l'eau	123gr,738

La densité de cet échantillon, coulé à haute température, était de 8,939, tandis que la densité de l'échantillon, coulé à une température peu élevée, du tableau précédent, n'était que de 8,039. On s'explique alors les différences que l'on trouve dans les divers Ouvrages pour la densité du cuivre fondu. D'après MM. Marchand et Scheerer ([1]), ces

([1]) PERCY, *Métallurgie*, t. V, p. 67.

densités peuvent varier de 7,720 à 8,921. On vient d'indiquer un nombre supérieur à ce dernier, 8,939. La limite inférieure citée plus haut ne s'obtient jamais dans les circonstances ordinaires. En général, cette densité oscille entre 8,0 et 8,8.

4. Cette porosité du cuivre n'existe pas lorsqu'on le réchauffe à l'air, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires du travail de ce métal dans la fabrication des médailles.

TABLEAU N° 32.

	Densité.	
	I.	II.
	P=87gr,193.	P=80gr,077.
Cuivre laminé.........	8,920	8,903
» recuit.........	8,921	8,905
» trempé........	8,924	8,906
» recuit.........	8,927	8,907
» trempé........	8,926	8,899
» retrempé.......	8,922	8,903
» recuit..........	8,930	8,903

	Densité.	
	III.	IV.
	P=88gr,637.	P=79gr,049.
Cuivre laminé.........	8,921	8,919
» trempé........	8,922	8,921
» recuit.........	8,924	8,923
» trempé..	8,923	8,921
» recuit.........	8,922	8,922
» recuit à nouveau.	8,927	8,922
» trempé........	8,926	8,920

Tandis que le recuit et la trempe abaissent considérablement la densité du cuivre quand on opère à l'abri de l'air (tableau n° 27), ces mêmes actions ne modifient pas sensiblement l'état de ce métal lorsqu'on opère en présence de l'air.

TABLEAU N° 33.

Action mécanique et action de la chaleur alternatives sur le cuivre chauffé à l'air.

	Densité. I. P=80gr,930.	Densité. II. P=81gr,044.
Cuivre laminé........	8,916	8,919
» trempé........	8,925	8,926
» laminé.........	8,920	8,920
» trempé........	8,922	8,919
» laminé.........	8,911	8,909
» trempé........	8,915	8,912
» laminé.........	8,912	8,913
» trempé........	8,913	8,915
» laminé.........	8,912	8,913
» trempé........	8,913	8,914
Diminution de densité..	0,003	0,005

	Densité. III. P=80gr,672.	Densité. IV. P=81gr,038.
Cuivre laminé........	8,923	8,923
» recuit.........	8,925	8,929
» laminé.........	8,913	8,889
» recuit.........	8,910	8,910
» laminé.........	8,902	8,890
» recuit.........	8,902	8,896
» laminé.........	8,890	8,889
» recuit.........	8,900	8,902
» laminé.........	8,894	8,887
» recuit.........	8,886	8,901
Diminution de densité..	0,037	0,022

Ces lames ont été réduites de l'épaisseur de 9 millimètres à celle de 1 millimètre dans les mêmes conditions.

Quand on compare ces résultats à ceux du tableau n° 28, qui contient les résultats obtenus en chauffant le cuivre à l'abri de l'air, on constate une opposition complète; tandis que le recuit ou la trempe augmentent la densité dans le premier cas, ils la diminuent dans le second. Un autre fait bien saillant quand on opère à l'air, c'est que l'augmentation de densité résultant de la chaleur est à peu

près compensée par la trempe, de sorte que la lame, après un amincissement considérable, se trouve avoir la même densité qu'avant le travail. Par le recuit, la régularité est moins grande et la densité baisse sensiblement.

J'ai fait frapper une médaille en cuivre à l'atelier de la Monnaie en opérant le réchauffage à l'air, et voici les résultats :

Tableau n° 34.

Médaille en cuivre à fort relief.

	Densité. P = 40gr,430.
Flan laminé	8,909
» après une 1re passe	8,918
» » une 1re trempe	8,918
» » une 2e passe	8,915
» » une 2e trempe	8,916
» » une 3e passe	8,908
» » une 3e trempe	8,912

En résumé, le cuivre chauffé à l'air, trempé, puis frappé, se comporte comme l'acier recuit et frappé (tableau n° 8).

La densité de l'un et de l'autre diminue quand on les soumet à une action mécanique. La chaleur les ramène sensiblement au volume primitif, de sorte qu'on s'explique comment, dans la pratique, on les emploie avec avantage à la fabrication des coins et des médailles.

Les résultats opposés que donne le cuivre échauffé à l'air et à l'abri de l'air (tableaux nos 28 et 33) rendent compte des expériences contradictoires de M. O'Neil et de MM. Marchand et Scheerer [1], dans lesquelles le premier avait observé une diminution de densité par la compression, tandis que les seconds avaient constaté un accroissement notable.

Le cuivre, dans ces recuits à l'air, s'oxyde fortement. En effet, on a chauffé à deux reprises au rouge pendant quatre à cinq heures, au milieu du poussier de charbon, les

[1] Percy, *Métallurgie*, t. V, p. 69 et 72.

quatre échantillons qui font l'objet du tableau n° 32. Leurs poids qui étaient

				Oxygène fixé.
	gr		gr	gr
Nos 1.......	76,100	sont devenus	75,977	0,123
2.......	69,537		69,488	0,049
3.......	75,851		75,760	0,091
4.......	68,078		68,025	0,053

et cette quantité d'oxygène est un minimum.

Les métaux, après cette réduction, étaient redevenus perméables aux liquides.

5. L'addition au cuivre de petites quantités de matières étrangères, de fer par exemple, lui enlève, comme de petites quantités d'oxygène, cette porosité. Le cuivre acquiert, par cette adjonction du fer, de la ténacité et de l'élasticité en gardant une certaine malléabilité.

La question de savoir si le cuivre s'allie au fer a été fréquemment agitée.

Voici le résultat de mes essais sur ce point :

1° On a chauffé à une température suffisante pour fondre la fonte :

Cuivre.................	90
Fonte..................	10

Le lingot obtenu contenait, à la partie supérieure, du fer non combiné.

2° On a chauffé très-fortement et on a tenu un certain temps en fusion :

Cuivre.................	90
Rivets.................	10

Le lingot obtenu a fourni à l'analyse :

Sommet.............	16,00 fer
Pied................	3,65 »

3° On chauffe fortement et l'on tient fondus pendant un certain temps :

Cuivre................	94
Rivets.................	6

Le métal paraît très-homogène. Sa densité, prise en deux points différents, donne

8,881
8,876.

La matière se forge facilement, s'étire, se recourbe sur elle-même. Elle se lamine avec une si grande facilité qu'on en amène, *sans recuire*, une barre de l'épaisseur de 9 millimètres à celle de 1 millimètre. Elle présente une ténacité plus grande que le cuivre.

Lorsqu'on examine à la loupe les lames de 1 millimètre d'épaisseur dont il est parlé plus haut, on aperçoit en certains points des taches grises. L'analyse de ces points ne présente pas de différence sensible avec les autres parties. On a trouvé

Fer............ 5,383 5,285 5,236.

Cette matière, chauffée fortement dans le moufle, donne un culot dans lequel il ne reste que

Fer...................... 0,167 pour 100.

4° On a allié ces deux métaux en proportions variables; on les a fondus dans des tubes en terre de 15 centimètres de longueur, et, après les avoir maintenus en fusion pendant trois heures, on les a laissés refroidir lentement.

	Fer pour 100.		
	Tête du barreau.	Pied du barreau.	Densité.
1.........	12,693	4,545	8,839 à 8,771
2.........	9,290	3,680	
3.........	6,876	3,652	
4.........	4,619	4,520	
5.........	4,226	4,288	8,885
6.........	2,950	2,600	

La longueur du lingot était de 6 à 8 centimètres.

La matière contenant 4,5 pour 100 de fer paraissant ho-

mogène, on a fait sur elle des essais comparables à ceux qu'on avait exécutés sur le cuivre.

TABLEAU N° 35.

	Densité. I. P=98gr,452.		Densité. II. P=89gr,481.
Métal fondu.......	8,879		
» après trempe..	8,874		
» » laminage	8,884	Métal après laminage	8,891
» » trempe..	8,878	» recuit...	8,892
» » laminage	8,887	» laminage	8,894
» » trempe..	8,884	» recuit...	8,894
» » laminage	8,888	» laminage	8,896
» » trempe..	8,880	» recuit...	8,894

Le cuivre ferreux se comporte donc comme le cuivre réchauffé à l'air ou comme l'acier. L'action de la chaleur alternant avec le laminage le ramène sensiblement au même volume.

Le cuivre ferreux n'est nullement perméable aux liquides.

Néanmoins cette matière n'est pas un alliage homogène ; car, l'ayant chauffée pendant quatre heures et demie à une très-haute température, le lingot solidifié a donné à l'analyse :

	Tête.	Pied.
Fer pour 100..............	6,50	4,00

Cependant, comme il avait montré une ténacité incomparablement plus considérable que le cuivre, on a fait les essais suivants, en vue d'en déterminer les propriétés mécaniques :

TABLEAU

		SECTION en millimètres.	ALLONGEMENT CORRESPONDANT										
			800	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
Cuivre du commerce fondu......	1	94	0	1	3	5	(1)	»	»	»	»	»	»
Cuivre du commerce laminé.....	2	95	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cuivre pur fondu.........	3	111	1,25	3,0	4,5	5,5	6,0	»	»	»	»	»	»
Cuivre pur fondu...............	3′	98	2,5	5,0	(2)	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre et fer fondu, 2 pour 100.	4	92	0,25	0,25	0,25	0,25	0,75	1,5	2,5	(3)	»	»	»
Cuivre et fer fondu, 2 pour 100.	4′	92	0,25	0,25	0,25	0,25	0,50	2,0	3,0	3,5	3,5	4,5	5,5
Cuivre et fer fondu, 4,5 p. 100..	5	97	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,25
Cuivre et fer fondu, 4,5 p. 100..	5′	97	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre pur laminé	6	81,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,25	0,25
Cuivre pur laminé..............	6′	89	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,5	1,5
Cuivre et fer laminés, 4,5 p. 100.	7	88	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre et fer laminés, 4,5 p. 100.	7′	90	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

OBSERVATIONS. — Le cuivre fondu (n°s 1, 3, 3′) renferme des soufflures qui lui enlèvent
par le laminage une certaine ténacité. Tandis que la résistance du cuivre fondu est de 10 à 12
est moindre, l'allongement ne devient sensible que sous des charges de 1800 kilogrammes.

L'introduction du fer dans le cuivre amène des changements notables dans les propriétés méca
faibles charges, surtout quand la quantité de fer ne dépasse pas 2 pour 100. Sa résistance at
laminée, sa ductilité est faible, mais elle présente une résistance considérable, de 39 à 40 ki

(1) On arrête l'essai à cause d'une soufflure qui se trouve dans l'échantillon.

(2) La section rompue présente des soufflures.

(3) A 1600 kilogrammes une oreille de la pièce se déchire.

(4) L'échantillon se rompt sans que les deux parties soient complétement séparées.

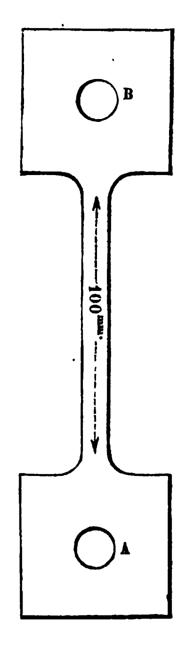
° 36

AUX CHARGES DE																Cassé sous la charge de	Résistance par millimètre carré.	Densité.
100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200	3300	3400	3500	3600			
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
2,5	4,5	5,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	k 2300	k 24,210	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1300	11,711	8,039
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1000	10,204	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
8,5	10,0	12,5	15,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2400	26,086	»
4)	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	0,25	1,0	1,20	1,75	2,5	4,0	»	»	»	»	»	»	»	»	2800	28,865	8,879
4,0	8,75	12,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2300	28,220	8,904
4,5	8,0	16,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2300	25,842	»
»	»	»	»	»	»	»	»	0,25	0,5	0,5	1,0	2,5	2,5	4,75	»	3500	39,772	8,891
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,25	0,75	1,5	3,5	9,0	3600	40,000	»

nacité. Il s'allonge sous de faibles charges et se brise aussi sous une faible charge. Le cuivre acquiert
ar millimètre carré, celle du même cuivre atteint par le laminage 25 à 28 kilogrammes. La ductilité

métal : 1° si le métal a été simplement fondu, il conserve sa ductilité et il s'allonge sous de
lle du cuivre, qui a été amené par le laminage à la moitié de son épaisseur; 2° si la matière a été
ar millimètre carré.

Ces essais ont été faits sur des barreaux de 2 kilogrammes, préparés et coulés avec soin, puis coupés et travaillés de façon à leur donner la forme suivante :



Pour évaluer la résistance, cette pièce était solidement fixée à un bâtis par une fourche de fer adaptée en A. Une autre fourche placée en B était fixée à une barre formant levier, à l'autre extrémité de laquelle était disposé un plateau sur lequel on plaçait des poids.

Ces essais ont été faits à l'usine de Graffenstaden, sous la direction de M. Brauer.

On ne doit pas attribuer cette plus grande résistance du cuivre contenant du fer à la densité de la matière; car le cuivre allié qui a présenté le plus de résistance avait une densité de 8,891, c'est-à-dire moindre que celle du cuivre pur laminé, qui était de 8,904. Sauf les matières portant les nos 1 et 2, tous ces échantillons ont été fondus avec le

même cuivre, laminés au même point par le même ouvrier, traités en un mot d'une manière tout à fait semblable.

La dureté du cuivre fondu, laminé et ferreux présente des différences du même ordre. Voici, en effet, les résultats que l'on a obtenus avec l'appareil Magna :

	Profondeur des enfoncements produits par le même choc dans mm
Cuivre fondu	2,50
» laminé	1,50
» allié à 3 pour 100 de fer fondu.	1,10
» » laminé.	0,90

En résumé, l'introduction de minimes quantités de fer dans le cuivre lui enlève sa grande mollesse et sa porosité, accroît considérablement sa ténacité et sa dureté sans lui enlever sa malléabilité.

M. Bobierre, pour se faire une idée de la résistance de divers métaux à la corrosion, plonge ceux-ci dans de l'eau contenant de l'alun, du sel et de la crème de tartre. J'ai placé dans cette liqueur deux lames de mêmes dimensions, l'une en cuivre pur, l'autre en cuivre allié à 2 pour 100 de fer.

La lame de cuivre est manifestement plus vite attaquée que l'autre, et surtout la proportion de cuivre dissoute est plus forte. La liqueur obtenue avec le cuivre ferreux est verte au lieu d'être bleue. Au bout de quinze jours, en opérant sur deux lames de même surface, pesant environ 15 grammes, la lame de cuivre avait perdu 3 décigrammes de plus que la lame de cuivre ferreux.

§ VII. — Alliages de cuivre et de zinc.

Le zinc dont j'ai fait usage avait été purifié par deux distillations, dans le laboratoire de la Société de la Vieille-Montagne, qui l'a mis généreusement à ma disposition.

J'avais entrepris l'étude des diverses propriétés physiques de ces corps comme je l'ai fait pour les alliages de cuivre et d'étain, mais j'ai dû renoncer momentanément à examiner la fusibilité et la liquation, parce que le local où j'avais fait une installation spéciale pour cet objet, à l'Hôtel des Monnaies, n'a pas été laissé à ma disposition.

Je n'ai rien de spécial à signaler au sujet de leur dureté : elle croît depuis l'alliage 90 de cuivre jusqu'à celui qui renferme des poids égaux de cuivre et de zinc ZnCu. L'alliage Zn^3Cu^2 et l'alliage Zn^2Cu sont d'une extrême fragilité et se brisent au premier choc de l'appareil décrit page 362, et les autres, plus riches en zinc, se fendillent après un petit nombre de coups.

La densité a été déterminée d'abord sur des lingots pesant de 60 à 100 grammes ; puis, en raison de la contexture très-différente de ces alliages, on a opéré sur la poudre de ces alliages avec le plus de soin possible ; mais il est difficile, même par un vide prolongé, d'éliminer toutes les bulles d'air, et je craignais de chauffer quelque temps la poudre en présence de l'eau pour arriver plus sûrement à l'expulsion de l'air, parce que l'eau est attaquée par le zinc et les alliages riches en ce métal ; enfin la volatilité du zinc rend difficile la préparation d'alliages en proportions rigoureusement atomiques. Voici, ces restrictions faites, les résultats que j'ai obtenus :

TABLEAU N° 37.

FORMULE de L'ALLIAGE.	COMPOSITION CENTÉSIMALE.	COMPOSITION RÉELLE.	DENSITÉ EXPÉRIMENTALE. — POUDRE.		LINGOTS.	DENSITÉ CALCULÉE.		PROFONDEUR de l'enfoncement obtenu par le même choc dans l'appareil Magna.
				moyenne.				mm
Zn^8Cu...	Zn..... 89,18 Cu..... 10,82	89,90	7,383 7,248	7,315	7,299	7,351	Matière gris de zinc.	1,75
Zn^4Cu...	Zn..... 80,48 Cu.... 19,52	79,30	7,920 7,807	7,863	7,215	7,478	Matière gris de zinc fibreuse.	Se brise.
Zn^2Cu...	Zn..... 67,34 Cu.... 32,66	64,80	8,015 8,075 8,012 8,090	8,048	7,796	7,679	Métal de la teinte de l'antimoine; pulvérisable.	Id.
Zn^3Cu^2...	Zn.... 60,73 Cu.... 39,27	60,35	8,048 7,969 8,378 8,288	8,171	8,039	7,783	Matière brillante ressemblant au bismuth; moins fragile que la précédente.	Id.
								mm
ZnCu....	Zn..... 50,76 Cu.... 49,23	50,30	8,352 8,261 8,301 8,374	8,304	8,263	7,947	Matières à longues fibres d'un beau jaune d'or.	1,40
Zn^2Cu^3...	Zn..... 40,74 Cu.... 59,26	40,10	8,389 8,268	8,329	8,412	8,119	Moins jaune que la précédente.	2
$ZnCu^2$...	Zn..... 34,02 Cu.... 65,98	34,50	8,351 8,430	8,390	8,410	8,345	Laiton, cuivre jaune ordinaire.	2,30
$ZnCu^4$...	Zn..... 20,49 Cu.... 79,51	21,80	8,385 8,349	8,367	8,638	8,489	»	3,25
$ZnCu^6$...	Zn..... 14,66 Cu.... 85,34	14,90	8,739 8,429	8,584	8,710	8,602	»	3,50
$ZnCu^{10}$...	Zn..... 9,35 Cu.... 90,65	9,60	8,900 8,767	8,834	8,753	8,707	Matière ressemblant à l'or, similor.	2,50
Cuivre...	....	....	....	......	....	....	....	5
Zinc.....	....	....	....	......	....	....	....	3,25

On voit, par l'examen de ce tableau, que la contraction des deux métaux dans ces alliages est considérable, depuis le second jusqu'au sixième. Elle paraît être à son maximum dans le voisinage de l'alliage Zn^8Cu^2 qui est, d'ailleurs, remarquable, comme le précédent, en ce qu'il ne possède aucune des propriétés physiques et mécaniques qu'on utilise dans les métaux. Ils sont éminemment cristallins et fragiles, et ils paraissent être dans la série de ces alliages ce que sont les alliages $SnCu^3$, $SnCu^4$ dans les alliages de cuivre et d'étain. La densité théorique a été calculée avec le nombre 7,20, que j'ai trouvé comme moyenne de quatre déterminations concordantes sur le zinc métallique.

On a ensuite déterminé l'action que la trempe, le recuit et le laminage exercent sur les principaux laitons utilisés dans l'industrie, le cuivre jaune contenant 65 de cuivre et 35 de zinc et le similor formé de 91 de cuivre et de 9 de zinc.

1. *Trempe et recuit alternatifs.*

a. Cuivre jaune.

TABLEAU N° 38.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 77gr,071.	P = 82gr,571.
Après laminage	8,407	8,406
» recuit	8,408	8,413
» trempe	8,412	8,415
» recuit	8,405	8,415
» trempe	8,417	8,418
» recuit	8,410	8,414

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 80gr,782.	P = 89gr,076.
Après laminage	8,409	8,417
» trempe	8,406	8,411
» recuit	8,401	8,400
» trempe	8,417	8,413
» recuit	8,407	8,411
» trempe	8,431	8,434

b. Similor.

TABLEAU N° 39.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 92gr,588.	P = 94gr,688.
Après laminage	8,812	8,817
» trempe	8,814	8,819
» recuit	8,813	8,814
» trempe	8,812	8,814
» recuit	8,813	8,815
» trempe	8,814	8,814

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 94gr,805.	P = 92gr,202.
Après laminage	8,818	8,818
» recuit	8,813	8,817
» trempe	8,812	8,816
» recuit	8,810	8,812
» trempe	8,814	8,813
» recuit	8,815	8,812

Ainsi la trempe augmente la densité du cuivre jaune recuit. Ces deux actions n'amènent pas de modifications sensibles dans le volume du similor.

2. *Recuit ou trempe et laminage alternatifs.*

a. Cuivre jaune.

TABLEAU N° 40.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 81gr,366.	P = 87gr,447.
Après laminage	8,409	8,412
» trempe	8,410	8,411
» laminage	8,414	8,415
» trempe	8,431	8,427
» laminage	8,443	8,436
» trempe	8,433	8,436

	Densité. I. P = 81gr,366.	Densité. II. P = 87gr,447.
Après laminage......	8,439	8,444
» trempe.......	8,437	8,437
» laminage......	8,439	8,437
» trempe.......	8,445	8,443

	Densité. III. P = 76gr,412.	Densité. IV. P = 98gr,172.
Après laminage......	8,408	8,411
» recuit........	8,411	8,415
» laminage......	8,417	8,419
» recuit........	8,409	8,417
» laminage......	8,424	8,427
» recuit........	8,398	8,402
» laminage......	8,425	8,432
» recuit........	8,414	8,424
» laminage......	8,437	8,442
» recuit........	8,421	8,430

b. Similor.

TABLEAU N° 41.

	Densité. I. P = 92gr,848.	Densité. II. P = 94gr,365.
Après laminage......	8,819	8,820
» trempe.......	8,818	8,820
» laminage......	8,813	8,814
» trempe.......	8,817	8,819
» laminage......	8,819	8,818
» trempe.......	8,817	8,817
» laminage......	8,828	8,816
» trempe.......	8,811	8,812
» laminage......	8,822	8,811
» trempe.......	8,817	8,819

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 87gr,566.	P = 93gr,566.
Après laminage......	8,819	8,819
» recuit........	8,817	8,812
» laminage......	8,816	8,817
» recuit........	8,822	8,816
» laminage......	8,818	8,818
» recuit........	8,819	8,819
» laminage......	8,815	8,818
» recuit........	8,813	8,818
» laminage......	8,819	8,820
» recuit........	8,806	8,808

L'épaisseur a été réduite, dans ces essais, de 20 à 2 millimètres.

Il résulte de ces nombres que le recuit diminue dans le cuivre jaune la densité qui s'accroît par le laminage, de telle sorte que la densité, après une longue série d'opérations, a subi peu de variation. La densité s'accroît davantage par la trempe. On sait, par la pratique, que le recuit est préférable à la trempe dans le travail du cuivre jaune.

Le similor n'éprouve pas de variation sensible dans son volume, après ces actions prolongées et à la suite d'un amincissement considérable. Nous retrouverons le même fait pour le bronze d'aluminium, qui possède, comme le similor, la propriété de se travailler d'une façon remarquable.

§ VIII. — Bronzes d'aluminium. Alliage de cuivre, de zinc et de nickel.

Les bronzes proviennent de la maison P. Morin et Cie.

1° *a. Bronze à* 10 *pour* 100 *d'aluminium*

Tableau n° 42.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 120gr,568.	P = 120gr,275.
Après coulée........	7,705	7,704
» trempe.......	7,706	7,704
» recuit........	7,706	7,705
» trempe.......	7,707	7,707
» recuit........	7,703	7,704
» frappe..... . .	7,703	7,702
» trempe.......	7,701	7,702
» frappe........	7,699	7,703

b. Bronze à 5 *pour* 100 *d'aluminium.*

Tableau n° 43.

	Densité.	
	I.	II.
	P = 129gr,575.	P = 129,gr,164.
Après coulée........	8,252	8,262
» trempe.......	8,259	8,259
» recuit........	8,255	8,262
» trempe.......	8,257	8,262
» recuit........	8,257	8,262
» frappe........	8,264	8,264
» trempe.......	8,263	8,264
» frappe........	8,263	8,265

La trempe, le recuit, l'action mécanique ne produisent pas de variations sensibles dans le volume de ces alliages, dont le travail est très-régulier.

2° *Alliage de cuivre* 50, *zinc* 30, *nickel* 20, *ayant servi à fabriquer de la monnaie pour le Honduras.*

TABLEAU N° 44.

	Densité. I. P=99gr,175	Densité. II. P=85gr,730.		Densité. III. P=110gr,904.
Après coulée.	8,539	8,539	Après coulée.	8,505
» trempe.	8,529	8,524	» frappe.	8,586
» recuit..	8,524	8,520	» recuit...	8,556
» trempe.	8,509	8,504	» frappe.	8,589
» recuit..	8,510	8,504	» trempe.	8,577
» »			» frappe.	8,589

La densité qui s'accroît par l'action mécanique est abaissée par l'action de la chaleur.

§ IX. — Fer doux. Fonte. Verre.

1° *Fer doux.* — La matière était du bon fer ayant la forme de parallélépipède. On la chauffait dans un tube de porcelaine, au milieu d'un courant d'hydrogène sec. Le recuit durait deux à trois heures.

TABLEAU N° 45.

	Densité. I. P=75gr,110.	Densité. II. P=54gr,990.
Après travail à la lime...	7,852	7,849
» recuit...........	7,853	7,850
» trempe..........	7,852	7,845
» recuit...........	7,854	7,849
» frappe............	7,845	7,849
» recuit...........	7,845	7,845
» frappe............	7,842	7,841
» recuit...........	7,841	7,841
» frappe............	7,843	7,844
» nouvelle frappe....	7,844	7,847

	Densité.	
	III.	IV.
	P = 73gr,965.	P = 54gr,699.
Après travail à la lime...	7,853	7,852
» trempe..........	7,846	7,848
» recuit	7,853	7,853
» trempe	7,850	7,851
» frappe............	7,847	7,847
» recuit...........	7,846	7,846
» frappe	7,845	7,844
» recuit	7,843	7,844
» frappe...........	7,847	7,848
» nouvelle frappe ...	7,846	7,850

2° *Fonte grise. Sa perméabilité aux liquides.* — Il m'a été impossible de déterminer les variations de volume qu'éprouve la fonte grise, quand on la trempe ou quand on la recuit, parce qu'elle est perméable aux liquides. Cette porosité est très-forte, soit lorsqu'on l'a chauffée au milieu du poussier de charbon, soit lorsqu'on l'a chauffée à l'air.

TABLEAU N° 46.

a. Fonte réchauffée dans le charbon.

	Densité.			
	I.	II.	III.	IV.
Après recuit. ...	7,089	7,098	7,114	7,080
» trempe....	7,025	7,040	7,039	7,019
» recuit.....	6,844	6,914	6,933	6,914

Cette grande diminution dans la densité ayant appelé mon attention, je pesai les échantillons et je constatai que leur poids s'augmentait considérablement dans l'eau, sous la pression ordinaire. Ainsi ils pesaient

Après le recuit précédent..	75gr,512	75gr,668	70gr,191	73gr,134
Et après 20 min. dans l'eau.	75,585	75,770	70,265	non pesé.
Gain de poids.........	0,073	0,102	0,074	

Le tableau suivant montre que cette augmentation de poids a lieu avec des liquides non oxygénés, comme la benzine, et qu'elle est due simplement à l'absorption du liquide; car la fonte reprend, par une simple exposition à l'air, son poids primitif.

TABLEAU N° 47.

		Gain de poids dans le liquide
Poids d'un échantillon de belle fonte grise recuite dans le charbon.....	64gr,937	0gr,081
Poids de cet échantillon après 20 heures d'immersion dans la benzine......	65,018	
Poids de cet échant. après 24 h. à l'air.	64,940	
Poids de cet échantillon après un deuxième recuit de 3 heures......	64,996	0,114
Poids de cet échantillon après 3 heures d'immersion dans la benzine.....	65,110	
Poids de cet échant. après 24 h. à l'air.	65,001	
Poids de cet échantillon après un troisième recuit de 3 heures......	65,100	0,175
Poids de cet échantillon après 20 heures d'immersion dans la benzine.....	65,275	
Poids de cet échant. après 24 h. à l'air.	65,103	

De la fonte reconnue poreuse a été limée de 1 millimètre sur toute sa surface, puis immergée dans la benzine. La perméabilité se retrouvait dans les couches intérieures.

On a fait une troisième série d'expériences pour déterminer l'effet du recuit et de la trempe sur cette porosité, et voici les résultats :

TABLEAU N° 48.

		Gain de poids.
Poids d'un échantillon de fonte trempée	70gr,215	
» après une demi-heure dans benzine.	70,270	0gr,055
» » 48 heures à l'air.........	70,214	
» » 24 » dans benzine....	70,311	0,095
» » 48 » à l'air.........	70,216	

On la recuit fortement.

		gr	Gain de poids. gr
Poids dans l'air	....	70,304	
» après 18 heures dans benzine	....	70,395	0,091
» » 48 » dans l'air	......	70,306	
Poids d'un échantillon de fonte recuite.		75,733	
» après une demi-heure dans benzine.		75,820	0,087
» » 48 heures à l'air	....	75,735	
» » 24 » dans benzine	....	75,875	0,140
» » 48 » à l'air	....	75,735	

On la trempe fortement.

Poids dans l'air	....	75,761	
» après 18 heures dans benzine	....	75,893	0,132
» » 48 » à l'air	....	75,758	

b. Fonte réchauffée dans un creuset vide placé dans le moufle.

TABLEAU N° 49.

	gr	Gain de poids dans le liquide. gr
Poids d'un échantillon de belle fonte grise recuite à l'air....................	63,752	0,078
Poids de cet échantillon après une immersion de 20 heures dans la benzine....	63,830	
Poids de cet échantillon après une exposition de 24 heures à l'air..........	63,755	
Poids de cet échantill. après un deuxième recuit de 3 heures dans le moufle....	60,362	0,131
Poids de cet échantillon après une immersion de 20 heures dans la benzine....	60,493	
Poids de cet échantillon après une exposition de 24 heures à l'air	60,362	
Poids de cet échantill. après un troisième recuit dans le moufle..............	55,523	0,177
Poids de cet échantillon après une immersion de 20 heures dans la benzine....	55,700	
Poids de cet échantillon après une exposition de 24 heures à l'air..........	55,525	

De l'acier, du fer doux, du laiton, du bronze, placés dans les mêmes conditions, n'ont pas varié de poids.

3° *Verre et cristal.* — MM. Chevandier et Wertheim ont établi [1] que le recuit augmente la densité du verre et du cristal. J'ai fait quelques essais sur ces matières, comme termes de comparaison, afin de déterminer si les actions alternatives de la trempe et du recuit modifient cette densité. Ils montrent que la trempe diminue sensiblement la densité, que le recuit du verre trempé accroît cette densité et réciproquement.

TABLEAU N° 50.

Cristal de M. Maës. (Échantillons pesant de 11 à 180 grammes.)

	Densité.				
Après recuit........	3,110	3,111	3,110	3,110	3,110
Le même non recuit..	3,104	3,103	3,104	»	»
Le même trempé.....	3,102	3,103	3,101	3,099	»
On recuit ces derniers.	3,103	3,109	3,107	3,106	»

Flint de M. Feil. (Les échantillons pesaient 60 à 70 grammes.)

	Densité.	
Après recuit........	3,610	3,610
» trempe.......	3,598	3,598
» trempe.......	3,602	»
» recuit........	3,605	»

Crown de M. Feil.

	Densité.		
Après recuit...........	2,551	2,551	»
» trempe..........	2,544	2,543	»
» trempe..........	2,544	2,544	2,543
» recuit...........	2,551	se brise.	se brise.

[1] MM. CHEVANDIER et WERTHEIM, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 137.

Résumé.

1° Les alliages de cuivre et d'étain, préparés en proportions atomiques, éprouvent une liquation sensible, sauf ceux qui correspondent aux formules $SnCu^3$, $SnCu^4$. Cette liquation, faible à partir de l'alliage $SnCu^3$, augmente dans les alliages qui s'en éloignent par leur composition; mais elle est forte surtout chez les alliages très-riches en étain.

En raison de ce fait, on n'a pu déterminer que la fusibilité des deux alliages cités plus haut (§ Ier).

2° L'alliage $SnCu^3$ est caractérisé par des propriétés spéciales : il a une couleur différente des autres, il est pulvérisable; il n'éprouve pas de liquation sensible, et c'est, des divers alliages de cuivre et d'étain, celui dans lequel la contraction est à son maximum. Il est donc l'alliage homogène de cuivre et d'étain comme l'alliage Ag^3Cu^4 est l'alliage homogène de cuivre et d'argent. On trouve dans le paragraphe II la densité des principaux alliages de cuivre et d'étain préparés en proportions atomiques. On donne une idée de leur dureté dans le paragraphe suivant.

3° Les bronzes riches en étain (18 à 22 pour 100) augmentent de densité par la trempe, et le recuit diminue la densité du bronze trempé, mais dans une proportion moindre. La densité s'accroît considérablement par l'action alternative de la trempe ou du recuit et celle du balancier. Ces effets, inverses de ceux que produit l'acier, coïncident avec ce fait que la trempe adoucit le bronze, tandis qu'elle durcit l'acier (§ IV).

4° Cet adoucissement découvert par d'Arcet n'est pas suffisant pour que l'on puisse travailler industriellement ce bronze à froid. On a établi dans le paragraphe IV que ce métal, d'une extrême dureté à froid, pulvérisable au rouge, se forge, se lamine vers le rouge sombre avec une remar-

quable facilité. Ce fait m'a conduit, en commun avec M. Champion, à réaliser la fabrication des tam-tams et autres instruments sonores, par la méthode suivie dans l'Orient.

5° La trempe ne produit qu'un adoucissement insensible des bronzes moins riches en étain (12 à 6 pour 100); et si on les trempe dans l'industrie, c'est surtout pour détacher l'oxyde produit pendant le réchauffement de la matière dans le cours des opérations (§ V).

6° On trouve dans l'axe d'une pièce de canon, et surtout vers la culasse, des parties très-riches en étain et en zinc. Néanmoins l'axe est moins riche en étain que la périphérie. La densité ne croît pas depuis la bouche jusqu'à la culasse (§ V).

7° Les bronzes à 3 et 4 pour 100 d'étain se prêteraient avec des avantages notables et sans inconvénients graves à la fabrication des médailles.

8° La densité du cuivre (§ VI), soumis alternativement à une action mécanique, puis à la trempe ou au recuit, éprouve des variations inverses suivant qu'on le réchauffe à l'abri de l'air ou à l'air; tandis que, dans le premier cas, l'action mécanique augmente de densité, dans le second cas, l'action mécanique diminue cette densité.

9° Du cuivre non poreux le devient assez par son réchauffement dans du poussier de charbon pour qu'il acquière de la perméabilité aux liquides (§ VI).

10° Une chaleur très-forte, un laminage énergique, l'oxyde qui se forme quand on le réchauffe à l'air, de petites quantités de fer lui enlèvent cette perméabilité aux liquides.

11° L'introduction de petites quantités de fer dans le cuivre lui laisse de la ductilité et lui donne une ténacité considérable; tandis que du cuivre laminé offre une résistance de 28 kilogrammes par millimètre carré, celle du cuivre ferreux, laminé dans les mêmes conditions, atteint 40 kilogrammes. La dureté s'accroît également (§ VI).

12° Les alliages de cuivre et de zinc Zn^3Cu^2, Zn^2Cu sont cassants comme les bronzes $SnCu^3$, $SnCu^4$; ils n'ont aucune des propriétés physiques qu'on utilise dans les métaux, et le maximum de contraction a lieu dans leur voisinage (§ VII).

13° Une action mécanique augmente la densité du cuivre jaune, et cet effet est corrigé en partie par la trempe et surtout par le recuit. Or on sait que le recuit est préférable à la trempe dans le travail du cuivre jaune.

14° L'action mécanique, la trempe, le recuit n'amènent pas de modification sensible dans le volume du similor et des bronzes d'aluminium, alliages remarquables par la facilité avec laquelle ils se travaillent (§ VIII).

15° La fonte grise, chauffée dans du poussier de charbon ou même dans une caisse vide entourée de charbon, acquiert une porosité telle qu'elle devient très-perméable aux liquides (§ IX).

16° Elle devient également poreuse lorsqu'on la chauffe dans un creuset vide placé dans un moufle et qu'on lime l'échantillon pour enlever l'oxyde qui s'est formé. Le cuivre n'est pas poreux dans cette dernière condition.

17° Je me suis attaché à déterminer minutieusement les modifications que la densité subit par la trempe, le recuit et une action mécanique, répétés alternativement un certain nombre de fois, et les effets observés sont différents : tandis que l'action mécanique augmente la densité des bronzes, riches en étain surtout (tableau n° 8), du cuivre poreux (tableau n° 28), du cuivre allié au fer (tableau n° 35), du cuivre jaune, elle diminue sensiblement la densité du cuivre réchauffé à l'air (tableau n° 33), et elle n'amène pas de modification sensible dans le volume du similor, du bronze d'aluminium.

Quant à la trempe, elle produit sur le laiton et surtout sur les bronzes riches en étain préalablement recuits une augmentation de densité (tableaux n°s 5, 6, 7), contraire-

ment à ce qui a lieu pour l'acier (tableau n° 11), le cuivre (tableaux nos 27 et 32), le verre (tableau n° 50).

On conçoit que la trempe diminue la densité d'un corps, parce que la surface, refroidie avant le centre, ne peut se contracter librement, par suite de la résistance que les parties intérieures, dilatées à ce moment, offrent au retrait. Le cuivre et l'étain, le cuivre et le zinc se contractent quand ils s'allient, et, d'autre part, les alliages formés éprouvent de fortes liquations. Ne serait-il pas possible que, par le refroidissement lent, une partie du cuivre et de l'étain ou du zinc se sépare, phénomène qui aurait pour conséquence une diminution dans la densité, et qui ne peut avoir lieu quand le refroidissement est subit.

Je m'occupe d'éclaircir ce point par l'étude de diverses actions chimiques faibles sur ces alliages, et par l'examen des modifications qu'éprouve la densité dans des alliages formés avec dilatation des métaux qui les constituent.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier M. Dumas et M. de Bussierre pour les facilités de travail qu'ils m'ont procurées à l'Hôtel des Monnaies, où ces recherches ont été faites.

NOUVELLES CONTRIBUTIONS A L'HISTOIRE DES CARBONES, DU GRAPHITE ET DES MÉTÉORITES;

PAR M. BERTHELOT.

Depuis la publication de mes Recherches sur les états du carbone, tant naturels qu'artificiels ([1]), et sur les relations qu'ils présentent avec les combinaisons de cet élément ([2]), j'ai eu occasion d'examiner quelques échantillons nouveaux, dont l'étude présente de l'intérêt, spécialement au point de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 405, 415; 1870.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 420.

vue de l'histoire des météorites et de l'origine du graphite naturel.

Au point de vue des météorites, il s'agit :

1° Du carbone contenu dans la météorite de Cranbourne (fer météorique);

2° Du carbone contenu dans la roche d'Ovifak, supposée d'origine météorique.

Je les ai comparés avec la matière charbonneuse de la météorite d'Orgueil, sur laquelle j'avais déjà essayé l'action des agents hydrogénants [1] et celle des agents oxydants [2].

Au point de vue des graphites, entre lesquels j'ai établi des distinctions essentielles suivant leur origine [3], j'ai étudié le carbone des météorites précédentes, et :

3° Seize échantillons de graphites de diverses origines bien définies, les uns cristallisés, les autres amorphes, que MM. Des Cloizeaux et Friedel ont eu l'obligeance de me donner comme types; la plupart sont tirés de la Collection de l'École des Mines de Paris ;

4° Le carbone qui se produit dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le fer, échantillon que M. Gruner a bien voulu me remettre à la suite de ses remarquables travaux sur cette réaction.

Voici les faits observés :

I. — *Carbone de la météorite de Cranbourne.*

On a trouvé à Cranbourne, près Melbourne (Australie), une masse de fer météorique, qui offre, dans sa composition et dans sa structure, des particularités singulières, signalées par M. Reichenbach et par divers autres observateurs. Elle contient, entre autres, des fragments de pyrite et une certaine proportion de carbone amorphe, que les observateurs ont assimilé au graphite. M. Maskelyne, professeur au Bri-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 531.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 417.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 406.

tish Museum, qui a publié des recherches fort originales sur les météorites, et notamment sur celle de Cranbourne, appela mon attention, en avril 1871, sur la matière charbonneuse qu'elle renferme, et voulut bien en mettre à ma disposition une quantité suffisante pour l'étude. Je dois le remercier ici très-vivement de la libéralité, rare chez les possesseurs d'objets exceptionnels, avec laquelle il m'a remis des échantillons déjà triés et séparés en vue de ses propres recherches sur cette précieuse météorite.

Le carbone de la météorite de Cranbourne est-il réellement du graphite, identique par sa constitution :

Avec le graphite cristallisé qui se sépare de la fonte?

Ou bien avec la plombagine naturelle, laquelle se distingue du graphite de la fonte par certains caractères et réactions, d'après mes observations (1)?

Est-il, au contraire, analogue :

Soit au carbone amorphe, qui se sépare du fer ou du manganèse carburés, quand on les dissout dans les acides, lequel carbone ne renferme que des traces de graphite proprement dit (2)?

Soit au prétendu graphite artificiel des cornues à gaz, lequel n'est point un graphite véritable, comme je l'ai démontré (3)?

Soit à l'anthracite?

Soit encore à la matière charbonneuse de la météorite d'Orgueil, laquelle ne renferme point de graphite, mais se rapproche des produits charbonneux fournis par la décomposition des matières organiques?

Ce sont là des questions qui m'ont paru mériter examen; car leur solution peut jeter quelque jour sur les conditions dans lesquelles le fer météorique de Cranbourne a été formé, sur la température à laquelle il a été soumis, sur les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 408.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 425.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 416.

réactions ultérieures qu'il a éprouvées, ainsi que sur l'origine même du graphite naturel en général.

J'ai traité le carbone amorphe de la météorite de Cranbourne d'abord par l'acide nitrique seul, pour en séparer la pyrite mélangée, puis par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse. Au bout de deux traitements, j'ai obtenu un oxyde graphitique verdâtre, identique de tout point, par ses propriétés et ses réactions distinctives, avec l'oxyde du graphite cristallisé de la fonte, mais distinct de l'oxyde de la plombagine (*voir* plus loin).

Il résulte de cette expérience que le carbone amorphe de la météorite de Cranbourne doit être envisagé, suivant toute vraisemblance, comme du carbone dissous par le fer en fusion et séparé de la masse solidifiée par un refroidissement très-rapide. On pourrait encore attribuer sa formation et son association avec la pyrite à la réaction du sulfure de carbone sur le fer incandescent, attendu que le sulfure de carbone fournit précisément du graphite amorphe par sa décomposition.

En tout cas, le carbone de la masse de Cranbourne a dû prendre naissance sous l'influence d'une température très-élevée. Il ne dérive ni de l'oxyde de carbone décomposé par le fer (*voir* plus bas), ni du carbone combiné avec le fer et isolé à froid par la dissolution du métal dans quelque réactif; car ce carbone ne fournit, en général, que des traces de graphite véritable. Il s'éloigne encore davantage du carbone de la météorite d'Orgueil, ce dernier étant probablement d'origine organique (autant qu'on peut en juger d'après l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique), et en tout cas exempt de graphite (d'après l'action oxydante d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique).

II. — *Carbone de la roche d'Ovifak.*

Une roche métallique fort curieuse a été découverte en 1870 à Ovifak (Groënland), par M. Nordenskiöld, qui

lui attribue une origine météorique, tandis que d'autres observateurs la rattachent aux roches éruptives. C'est une association singulière, en partie mécanique, en partie chimique, de fer et autres métaux avec des composés oxygénés, sulfurés, arséniés, très-divers, etc. Je renverrai, pour plus de détails sur sa composition et sa structure, aux Mémoires publiés par M. Daubrée ([1]), qui a bien voulu m'en communiquer un échantillon, et aux travaux de M. Wöhler, cités dans ces Mémoires. Entre autres substances, cette roche contient du carbone : 4,6 pour 100 d'après l'analyse de M. Daubrée, dont un tiers serait libre et le reste combiné.

3 grammes de cette substance ont été consacrés à la recherche du graphite. On les a pulvérisés et traités d'abord par l'acide nitrique froid (à 4 équivalents d'eau), pour en séparer la majeure partie des métaux et autres corps oxydables, sans attaquer le graphite. On a décanté et fait bouillir avec une nouvelle proportion du même acide, pour compléter cette séparation, qui a fait disparaître la majeure partie de la masse. On a décanté de nouveau et l'on a remplacé l'acide employé par de l'acide nitrique fumant, dans lequel on a incorporé une dizaine de grammes de chlorate de potasse pulvérisé : agents qui ont pour effet de changer le graphite en oxyde graphitique insoluble, tandis qu'ils dissolvent les carbones proprement dits. Après quelques heures de digestion à froid, on a chauffé au bain-marie, vers 40 à 50 degrés, pendant un jour ; puis on a étendu d'eau et lavé par décantation la partie insoluble. Celle-ci a été séchée ensuite au bain-marie et traitée par l'acide fluorhydrique, afin de dissoudre les silicates. Les traitements par l'acide nitrique mêlé de chlorate de potasse, puis par l'acide fluorhydrique, ont été réitérés.

Tout s'est ainsi dissous, à l'exception d'un milligramme environ d'une substance noirâtre, très-dure, qui n'était ni du graphite, car elle ne brûlait pas au rouge et elle avait

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. LXXIV, p. 1543.

résisté aux agents précédents, ni de l'oxyde graphitique, car elle ne se décomposait pas sous l'influence de la chaleur avec déflagration et production d'une matière charbonneuse. Cette substance a également résisté au chlorate de potasse fondu; mais elle s'est dissoute, à la façon des composés alumineux, dans le bisulfate de potasse fondu.

Il résulte de ces faits que le carbone de la roche d'Ovifak, malgré son association avec le fer, n'est pas analogue au carbone de la météorite de Cranbourne. Les conditions dans lesquelles ces deux carbones ont pris naissance, et par conséquent les conditions de la formation de la roche d'Ovifak et de la météorite de Cranbourne, sont donc essentiellement distinctes. Elles ne diffèrent pas moins des conditions de formation de la météorite d'Orgueil, dont la matière charbonneuse est analogue aux matières d'origine organique et transformable de même en carbures liquides sous l'influence hydrogénante de l'acide iodhydrique.

III. — *Divers graphites naturels.*

Le *graphite naturel amorphe ou plombagine* n'est pas identique avec le *graphite cristallisé de la fonte,* d'après mes expériences [1], non plus qu'avec le *graphite* produit sous l'influence *électrique;* mais on admet, en général, qu'il existe dans la nature un graphite hexagonal, tout à fait identique avec le graphite de la fonte. L'existence, dans la météorite de Cranbourne, d'un graphite amorphe, identique avec le graphite cristallisé de la fonte, distinct au contraire de la plombagine naturelle, m'a engagé à examiner de plus près les divers graphites cristallisés ou amorphes que l'on rencontre dans la nature.

Rappelons d'abord les caractères chimiques qui distinguent ces divers graphites, d'après mes anciennes et mes nouvelles observations.

La *plombagine,* telle qu'elle se trouve dans le com-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XIX, p. 406-410.

merce des marchands de produits chimiques, à Paris, est amorphe. Traitée à trois ou quatre reprises par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse, avec les précautions décrites dans mon premier Mémoire (p. 402), elle se change en un oxyde graphitique jaunâtre, plus ou moins pailleté, insoluble dans tous les dissolvants : cet oxyde desséché, même à froid, s'agglutine en plaques brunes, amorphes et tenaces. Chauffé vers 250 à 300 degrés, il se décompose brusquement, avec une faible ignition, en donnant une fumée légère, qui retombe au fond des tubes pour former un amas assez volumineux, mais uniforme et pulvérulent, de matière charbonneuse. Celle-ci étant réoxydée par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, laisse reparaître en faible proportion l'oxyde graphitique primitif avec toutes ses propriétés. L'oxyde graphitique de la plombagine produit, sous l'influence de l'acide iodhydrique à 280 degrés, un hydrure qui n'est plus détonant, mais qui reproduit par oxydation l'oxyde graphitique générateur.

La facilité d'agglutination de l'oxyde graphitique de la plombagine n'est pas toujours aussi prononcée, comme je l'ai observé récemment; en effet les échantillons d'oxyde fournis par certaines plombagines, le graphite Alibert par exemple, offrent une tendance marquée à demeurer pulvérulents.

Durant les premiers traitements par le chlorate de potasse, l'oxyde précédent offre souvent une teinte verdâtre, alors qu'il est incomplétement oxydé; mais il jaunit toutefois, l'action étant réitérée à plusieurs reprises.

Le graphite cristallisé, extrait de la fonte, fournit un oxyde graphitique en écailles jaune verdâtre, qui ne s'agglomère nullement pendant la dessiccation, et demeure sans changer d'aspect ni devenir pulvérulent; chauffé, il se décompose violemment, avec une déflagration bien plus vive que l'oxyde de la plombagine : circonstance qui se joint à quelques autres pour faire présumer, dans l'oxyde graphitique de la fonte, une richesse plus grande en oxy-

gène. Par suite de cette déflagration, il se développe des flocons légers de charbon, agrégés entre eux, et qui conservent après refroidissement un volume beaucoup plus grand que l'amas de poussière noire produite aux dépens de l'oxyde de la plombagine. La matière charbonneuse dérivée de l'oxyde de la fonte est aussi plus bleuâtre. L'oxydation en régénère un peu d'oxyde graphitique, tout semblable à son générateur. L'hydrogénation par l'acide iodhydrique de l'oxyde graphitique de la fonte fournit un hydrure qui déflagre par la chaleur, contrairement à l'hydrure de l'oxyde graphitique de la plombagine.

Tels sont les caractères assez tranchés qui distinguent les échantillons extrêmes d'oxyde graphitique; mais, dans mes nouvelles recherches, j'ai rencontré des produits intermédiaires, comme si le graphite cristallisé naturel était parfois mélangé avec une certaine proportion de plombagine incomplètement transformée.

Décrivons à présent mes observations. Quelques minutieuses qu'elles puissent paraître, elles ne seront sans doute pas dénuées d'intérêt pour les minéralogistes. Je tiens d'ailleurs à leur disposition les échantillons des divers graphites et des oxydes graphitiques correspondants, que j'ai pris soin de conserver dans ma collection.

1° J'ai examiné d'abord deux échantillons, d'apparence hexagonale, rapportés de Laponie, en 1872, par Mr. d'Almeida, qui les avait récoltés sur place. L'un d'eux était séparé de la roche; l'autre, engagé dans des fragments de quartz, offrait l'apparence d'un corps cristallin et hexagonal : cependant il ne possédait pas exactement le degré de dureté ni la teinte propre du graphite cristallisé de la fonte. On va voir, en effet, qu'il ne lui est pas identique, conclusion négative qu'il ne faudrait pas étendre à tous les graphites naturels.

Les deux échantillons de graphite naturel qui viennent d'être définis ont été traités séparément par l'acide nitrique fumant et le chlorate de potasse, etc., en suivant la manche

indiquée plus haut. Ils se sont changés régulièrement en oxyde graphitique; mais cet oxyde offrait les propriétés de l'oxyde de la plombagine, très-distinct de l'oxyde du graphite de la fonte par son aspect et le mode de sa destruction pyrogénée.

Le graphite hexagonal de la fonte et l'échantillon de graphite naturel, d'apparence hexagonale, que j'ai examiné, ne sont donc pas identiques. Quoiqu'il en soit autrement du véritable graphite hexagonal naturel, réellement cristallisé, il n'en résulte pas moins de l'observation précédente que le graphite peut offrir l'apparence hexagonale sans être réellement cristallisé. Il serait possible que ce graphite se fût produit par pseudomorphose, ou bien qu'il eût éprouvé sur place, après avoir été formé, quelque transformation moléculaire. Je me borne à poser ces questions, qu'il appartient aux géologues et aux minéralogistes de décider.

2° M. Des Cloizeaux m'a remis un échantillon de graphite naturel, cristallisé en grandes lames maclées, qui lui paraissait typique par sa forme et son aspect : ce graphite était originaire du Cumberland.

Il s'est changé en oxyde graphitique, identique cette fois par tous ses caractères, avec l'oxyde dérivé du graphite cristallisé de la fonte.

3° Graphite grenu, remis par M. Des Cloizeaux, originaire de la paroisse de Mänduharjee (Finlande). Il a fourni un oxyde identique à celui de la fonte.

4° Graphite en cristaux maclés de Ceylan (n° 5 de la collection de l'École des Mines) : oxyde identique à celui de la fonte.

5° Graphite de Saffragam, Ceylan (n° 7 de la collection de l'École des Mines); en lamelles fibreuses : oxyde identique à celui de la fonte.

6° Graphite de Passau, Bavière (doubles n° 31 de l'École des Mines), grenu : oxyde identique à celui de la fonte.

7° Graphite d'Espagne (n° 14, École des Mines), d'ap-

parence amorphe : oxyde identique à celui de la fonte.

8° Graphite de New-York (n° 3, École des Mines), en paillettes : oxyde très-analogue à celui de la fonte; un peu plus pulvérulent.

9° Graphite d'Espagne, en feuillets cristallins (doubles n° 42, École des Mines) entrelacés avec mica, quartz et tourmaline : oxyde identique à celui de la fonte.

10° Graphite des monts Ourals (n° 9, École des Mines) : oxyde très-analogue à celui de la fonte.

11° Graphite en beaux cristaux maclés, de Crown-Point, sur le lac Champlain, New-York (n° 1, École des Mines), dans du calcaire : oxyde blanc verdâtre, nageant à la surface de l'eau, pailleté comme celui de la fonte, mais qui s'agglutine comme celui de la plombagine. Sa décomposition pyrogénée est analogue à celle de l'oxyde de la plombagine : ce graphite semble donc mélangé de plombagine, malgré son aspect nettement cristallisé, semblable à celui des échantillons 2° et 3°.

12° Graphite du Groënland, amorphe (n° 8, École des Mines) : oxyde graphitique jaune pulvérulent, semblable par ses réactions à celui de la plombagine.

13° Graphite de Nertschinck, entremêlé d'asbeste, monts Ourals (n° 10, École des Mines) : oxyde jaune verdâtre, s'agglutinant, analogue à celui de la plombagine.

14° Graphite feuilleté des environs de la rivière Nischneïa-Tongusska, gouvernement d'Ienisseisk, Sibérie orientale (M. Des Cloizeaux) : se comporte pendant l'oxydation comme un mélange d'un charbon fossile proprement dit avec de la plombagine; finalement oxyde très-analogue à celui de la plombagine.

15° Graphite Alibert, mines de Batougol, Sibérie orientale (École des Mines) ; offre la structure apparente, ligniforme, symétrique et concentrique d'un morceau de charbon qui proviendrait d'un arbre résineux. Il a fourni un oxyde jaune, pulvérulent, analogue à la plombagine.

16° Graphite du Morvan, Ville Arnoud, près Bussière

(Yonne), amorphe, entre des lames de micaschiste : oxyde analogue à la plombagine.

17° Graphite donné comme provenant d'une transformation de la houille au contact du trapp, à Karsch, près Omenah, Groënland (doubles n° 5, École des Mines) : oxyde pulvérulent, pareil à celui de la plombagine.

18° Anthracite lamelleuse, de Saint-Symphorien-de-Laye, Loire (n° 10, École des Mines), dont l'aspect rappelait quelques-uns des graphites précédents : elle a disparu après deux traitements, en fournissant des acides jaunes, solubles ou émulsionnables (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 403 et 413).

19° Matière charbonneuse et traçante à la façon du graphite, trouvée sur la route des Ollières, près de Privas (Ardèche) et donnée par M. Boissier : pas d'oxyde graphitique bien que cette matière offre les apparences du graphite.

Il résulte des faits précédents que le graphite naturel ne constitue pas une matière toujours identique à elle-même. Sous la forme cristallisée, il est identique au graphite cristallisé de la fonte, comme on devait s'y attendre; mais, dans l'état amorphe, on doit distinguer plusieurs graphites, distincts par leurs produits d'oxydation, spécialement la plombagine et le graphite amorphe de la météorite de Cranbourne : ce dernier fournit un oxyde identique avec le graphite hexagonal, tandis que la plombagine fournit un oxyde doué de propriétés différentes. Ces circonstances montrent que l'origine du graphite naturel, jusqu'ici fort incertaine, pourrait être multiple; l'expérience suivante montrera quelles conditions les expériences nouvelles imposent aux savants qui cherchent à la déterminer.

V. — *Carbone de l'oxyde de carbone décomposé par le fer.*

M. Gruner, professeur à l'École des Mines de Paris, a publié récemment des recherches très-remarquables sur la

décomposition de l'oxyde de carbone par le fer et l'oxyde de fer, à une température relativement peu élevée. Cette réaction donne lieu à la séparation d'une grande quantité de carbone amorphe. M. Gruner, avec une obligeance parfaite, m'a remis un échantillon du carbone qu'il avait obtenu, pour en rechercher la véritable constitution.

J'ai soumis ce carbone à l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse. Il s'est dissous à peu près complétement, à la suite de traitements réitérés et à la façon du carbone combiné dans le fer et le manganèse (1); il a laissé, de même que le premier, une trace d'oxyde graphitique.

Les faits que je viens de décrire ou de rappeler fournissent des données et des limites nouvelles au problème si obscur de l'origine des graphites naturels cristallisés ou amorphes, spécialement de la plombagine. En effet, la plombagine ne provient pas, en général, de la transformation des masses de fer, météoriques ou non, car elle diffère à la fois du graphite cristallisé de la fonte, par ses réactions chimiques, et du carbone amorphe combiné dans le fer, lequel n'est point du graphite, au moins dans sa masse principale.

Le graphite cristallisé et la plombagine ne dérivent pas davantage de l'anthracite ou des matières organiques transformées dans des conditions actuellement connues, soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée; car ni l'anthracite, ni les matières charbonneuses organiques, avant ou après calcination, ne fournissent d'oxyde graphitique (2). Pour les changer en graphite, il faut recourir à la température excessive qui se développe dans l'arc électrique (3), ou bien dans la combustion vive, quoique incomplète, d'une masse charbonneuse : encore

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 425.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 416.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 419.

cette dernière action ne fournit-elle que des traces de graphite ([1]). On obtient encore du graphite, et en abondance, par la décomposition ignée du sulfure et du chlorure de carbone ([2]), mais jamais par celle des hydrogènes carbonés ([3]).

Telles sont les données nouvelles que l'expérience apporte au problème de l'origine des graphites naturels : c'est aux minéralogistes et aux géologues qu'il appartient d'en chercher l'application, par l'étude locale des conditions réelles au sein desquelles le graphite se manifeste.

FORMATION DE L'ACÉTYLÈNE PAR LA DÉCHARGE OBSCURE;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'acétylène prend naissance, comme je l'ai établi, lorsque la vapeur d'un composé organique quelconque est traversée par une série d'étincelles électriques. Ayant eu occasion, il y a quelques années, d'exposer dans mes Cours le procédé de M. Babo pour préparer l'ozone, au moyen d'un appareil à forte tension dont la décharge s'effectue sans étincelle à travers une grande épaisseur de verre, j'ai fait quelques essais avec le même appareil, sur la formation de l'acétylène. Je faisais passer dans les tubes de l'hydrogène chargé de vapeurs hydrocarbonées. L'expérience, prolongée pendant plus d'une heure, a fourni en effet de l'acétylène, mais à l'état de traces presque insensibles; j'ai signalé ailleurs ce résultat ([4]). Récemment, j'ai répété l'expérience avec l'appareil imaginé par M. Houzeau pour la production de l'ozone. Dans les conditions où j'opérais, la décharge avait lieu sans étincelle très-brillante, mais

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 418.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 423.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 420.
([4]) *Revue des Cours scientifiques*, p. 418; 4 juin 1870.

cependant avec des étincelles véritables, peu lumineuses, que l'on pouvait apercevoir en y faisant attention. L'acétylène s'est encore formé, toujours en petite quantité; mais la proportion en était bien plus notable que dans l'appareil Babo, quoique dans ce dernier le flux d'électricité fût certainement beaucoup plus considérable.

2. Ces expériences jettent, je crois, quelque jour sur les différences qui distinguent l'action chimique de la décharge lumineuse et celle de la décharge obscure. En effet, la décharge lumineuse donne lieu à une température bien plus élevée, et plus cette température est élevée, plus la proportion d'acétylène formée est considérable : circonstance qui s'accorde avec la formation universelle de l'acétylène aux dépens des composés hydrocarbonés chauffés au rouge vif ou au rouge blanc.

L'ozone, au contraire, ne prend pas naissance sous l'influence de la chaleur, mais est détruit par elle, aussi sa formation par la décharge électrique est-elle accrue dans une forte proportion, lorsqu'on évite la haute température développée par les étincelles brillantes.

Les observations de M. Arn. Thenard sur la décomposition de l'acide carbonique s'accordent avec les faits précédents. Elles montrent, en effet, que la décharge obscure, dans l'appareil Houzeau, ne décompose que lentement l'acide carbonique. Dans l'appareil Babo, la décomposition serait sans doute plus lente encore, tandis que les fortes étincelles décomposent le même gaz avec rapidité, comme on le sait depuis longtemps, et comme j'ai eu occasion de le vérifier moi-même dans mes expériences sur les équilibres chimiques (1). Ces différences sont plus frappantes encore dans les très-intéressantes expériences faites par MM. P. et A. Thenard sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène soumis à l'influence de la décharge obscure.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 179.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS;

PAR M. BERTHELOT.

CINQUIÈME MÉMOIRE [1].

SUR LA CONSTITUTION DES SELS ACIDES EN DISSOLUTION.

1. On admet, en général, que les sels acides et les sels doubles se détruisent en se dissolvant dans l'eau, de telle sorte qu'une liqueur étendue renferme un sel neutre, juxtaposé avec un acide libre ou un autre sel neutre. Cette opinion repose surtout sur les expériences thermiques de MM. Andrews [2], Favre et Silbermann [3], desquelles il résulterait que le mélange d'une solution saline avec la solution de l'acide correspondant ou d'un autre sel du même acide ne dégage que peu ou point de chaleur.

J'ai été conduit à reprendre cette question par des recherches nouvelles sur l'état des sels dissous, exécutées à l'aide d'une méthode fondée sur le partage des corps entre deux dissolvants [4]. Ces recherches tendent à établir une différence fondamentale entre les sels acides, suivant qu'ils sont formés par les acides monobasiques ou par les acides bibasiques : les premiers sels acides sont détruits entièrement, ou à peu près, dans l'acte de la dissolution ; tandis que les seconds éprouvent seulement une décomposition partielle et variable avec les proportions relatives d'eau,

---

(1) *Voir* le premier Mémoire, t. XXIX, p. 194; le deuxième Mémoire t. XXIX, p. 289; le troisième Mémoire, t. XXIX, p. 433; le quatrième Mémoire, t. XXX, p. 145.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 324, 327.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 418, 424-427.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 433.

d'acide et de sel neutre mis en présence, le tout conformément aux lois qui règlent la statique des réactions éthérées.

Cette même opposition entre les acides monobasiques et polybasiques peut être établie par les méthodes thermiques.

2. Soient d'abord les acides monobasiques, chlorhydrique, azotique, par exemple, 1 équivalent de chacun d'eux étant dissous dans 2 litres de liqueur, ainsi que 1 équivalent des sels correspondants, séparément :

	Cal		Cal
KCl + HCl.....	−0,03	$AzO^6K + AzO^6H$..	+0,01
NaCl + HCl.....	−0,03	$AzO^6Na + AzO^6H$..	−0,04
AmCl + HCl.....	−0,04	$AzO^6Am + AzO^6H$..	+0,02

Tous ces nombres sont du même ordre de grandeur que l'action de l'eau sur les acides ou sur les sels isolés, et ne surpassent guère les erreurs des expériences. Il n'existe donc aucun indice thermique de l'existence des sels acides dissous que pourraient former les acides monobasiques.

3. Venons aux acides bibasiques, tels que les acides sulfurique et oxalique :

	Cal	
$SO^4K + SO^4H$......	−1,04	Résultats conformes aux observations de Graham [1] et à celles de M. Thomsen [2].
$SO^4Na + SO^4H$......	−1,05	
$SO^4Am + SO^4H$......	−0,93	
$\frac{1}{2}C^4Na^2O^8 + \frac{1}{2}C^4H^2O^8$..	−0,42	

Ces chiffres, et surtout la presque identité des nombres obtenus avec trois bases différentes, indiquent l'existence d'une réaction spéciale entre les acides bibasiques et leurs sels neutres. Pour l'étudier, faisons varier les proportions relatives des composants.

1° Soit un bisulfate alcalin dissous (1 équiv. = 2 lit.);

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 199.

(2) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 75. Cet auteur n'a donné aucune interprétation théorique de ses observations sur ce point.

ajoutons plusieurs équivalents successifs d'acide sulfurique étendu (1 équiv. = 1 lit.) :

SO^4K (87^{gr} = 1^{lit})	+ SO^4H (49^{gr} = 1^{lit})		— 1,23
»	+ $2SO^4H$	»	— 1,59
»	+ $5SO^4H$	»	— 1,84
»	+ $10SO^4H$	»	— 1,90

On voit qu'il se produit de nouvelles absorptions de chaleur, croissant avec la proportion d'acide, et qui tendent vers une limite voisine de — 2,0 pour la réaction rapportée au sulfate neutre. Ce chiffre peut être regardé comme correspondant à une transformation presque intégrale du sulfate neutre en bisulfate réel dans la liqueur.

Mêmes conclusions pour le bioxalate de soude :

$C^4Na^2O^8$ (33^{gr},5 = 1^{lit})	+ $C^4H^2O^8$ (22^{gr},5 = 1^{lit}).		—0,39 × 2
»	+ $2C^4H^2O^8$	»	—0,49 × 2
»	+ $4C^4H^2O^8$	»	—0,57 × 2

La transformation de l'oxalate neutre en bioxalate, dans les dissolutions, tend vers la limite — 0,6.

2° Au bisulfate dissous ajoutons plusieurs équivalents successifs du sulfate neutre, également dissous (1 éq. = 1 lit.):

SO^4H (49^{gr} = 1^{lit})	+ SO^4K (87^{gr} = 1^{lit})		...	—1,26
»	+ $2SO^4K$	»	...	—1,70
»	+ $5SO^4K$	»	...	—1,99
»	+ $10SO^4K$	»	...	—2,20

On voit qu'il se produit encore de nouvelles absorptions de chaleur, croissant avec la proportion du sel neutre, à peu près suivant la même progression que dans la série précédente, et qui tendent également vers une limite voisine de — 2,0 pour la réaction rapportée à 1 équivalent d'acide sulfurique : c'est encore le même chiffre approximatif qui représente la transformation intégrale de cet acide en bisulfate réel dans la liqueur.

Mêmes conclusions pour le bioxalate de soude :

$C^4H^2O^8$ ($22^{gr},5 = 1^{lit}$)	$+ C^4Na^2O^8$	($33^{gr},5 = 1^{lit}$)	$-0,44 \times 2$
»	$+ 2C^4Na^2O^8$	»	$-0,53 \times 2$
»	$+ 4C^4Na^2O^8$	»	$-0,62 \times 2$

La transformation intégrale de l'acide oxalique en bioxalate tend encore vers la limite — 0,6.

La méthode des deux dissolvants confirme cette conclusion, par des expériences d'une nature toute différente ([1]).

Remarquons enfin que ces valeurs limites sont telles que la combinaison de 1 équivalent de potasse avec un grand nombre d'équivalents d'acide sulfurique dégage 15,7 — 2,0 = 13,7, c'est-à-dire la même quantité de chaleur que 1 équivalent de la même base unie avec les acides monobasiques, chlorhydrique et azotique. De même pour 1 équivalent de soude uni avec un grand nombre d'équivalents d'acide oxalique : 14,3 — 0,6 = 13,7. J'aurai occasion de revenir sur ces observations.

3° Faisons varier maintenant la proportion de l'eau :

				Cal
SO^4K	(1 éq. $= 1^{lit}$) +	SO^4H	(1 éq. $= 1^{lit}$).	$-1,23$
	(1 éq. $= 2^{lit}$) +		(1 éq. $= 2^{lit}$).	$-1,04$
	(1 éq. $= 4^{lit}$) +		(1 éq. $= 4^{lit}$).	$-0,98$
	(1 éq. $= 10^{lit}$) +		(1 éq. $= 10^{lit}$).	$-0,80$ environ.

L'absorption de chaleur est d'autant moindre que la liqueur est plus étendue ; en admettant qu'elle réponde à la formation d'une certaine quantité de bisulfate, on voit par là que la proportion de ce sel est d'autant moindre que la quantité d'eau est plus considérable, tandis que la proportion de l'acide libre et celle du sel neutre croissent en sens inverse. Si l'on admet le chiffre — 2,0 comme représentant une combinaison intégrale, 1 équivalent de

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 456.

bisulfate dissous dans 2 litres de liqueur serait décomposé au tiers environ ; dans 20 litres, un peu plus de moitié.

C'est en raison de cette décomposition progressive que la solution du bisulfate de potasse dégage de la chaleur lorsqu'on l'étend d'eau, contrairement à ce qui se passe d'ordinaire pour les solutions des sels neutres et stables ([1]). Par exemple, une solution renfermant 40 grammes de sel au litre, lorsqu'on l'étend avec son volume d'eau, dégage, pour 1 équivalent : $+0,33$; tandis que la dilution semblable des solutions équivalentes de sulfate de potasse et d'acide sulfurique, prises séparément, ne dégage qu'une quantité totale voisine de $+0,06$.

La décomposition partielle du bisulfate de potasse dissous, en acide libre et sulfate de potasse, est encore attestée par cette circonstance que les solutions de bisulfate, faites à chaud, déposent pendant le refroidissement du sulfate neutre cristallisé, dépôt qui peut être prévenu sans autre changement que l'addition d'un excès d'acide sulfurique ; ce qui prouve qu'il n'est pas déterminé uniquement par le fait que le sulfate de potasse est le moins soluble entre les corps dont la formation est possible *a priori*.

Tous ces faits concourent à établir qu'il existe entre l'eau et le sel acide formé par un acide bibasique d'une part, l'acide lui-même et le sel neutre d'autre part, un certain équilibre, en vertu duquel les quatre corps coexistent dans les dissolutions. La nature de cet équilibre dépend des proportions relatives des quatre composants, au même titre que pour les éthers, les alcoolates alcalins, les sels formés par les acides faibles, etc., etc. : ce sont toujours les mêmes lois générales de statique chimique.

4. Ces relations étant établies, il s'agit d'expliquer pourquoi la formation d'un bisulfate en dissolution se tra-

---

([1]) M. Marignac a observé le même fait pour les solutions de bisulfate de soude.

duit par une absorption de chaleur, contrairement aux analogies.

C'est que plusieurs effets se succèdent dans cette réaction, le phénomène dominant, c'est-à-dire la formation du bisulfate envisagé en soi et à l'état isolé, produisant un dégagement de chaleur considérable.

5. Le calcul thermique de cette formation repose sur les données suivantes, déterminées entre 22 et 24 degrés :

1° D'après mes expériences, la dissolution de SO^4K (1 partie de sel + 50 parties d'eau) absorbe pour 1 équivalent de sel........................... $-3^{Cal},02$.
La solution du même sel dans 11 $\frac{1}{2}$ parties d'eau, faite à l'avance, absorbe, lorsqu'on l'étend ensuite avec son volume d'eau........................... $-0^{Cal},11$.
L'addition d'un nouveau volume d'eau..... $-0^{Cal},04$.
La solution dans 11 $\frac{1}{2}$ parties d'eau, étendue avec 5 volumes d'eau, absorbe environ..... $-0^{Cal},16$.

2° SO^4H mis en présence de $110H^2O^2$, d'après mes expériences, dégage.......... $+8^{Cal},46$.

J'ai opéré sur l'acide monohydraté véritable, purifié par recristallisation, conformément à la méthode de M. Marignac [1].

J'ai trouvé que cette solution, étendue avec son volume d'eau, dégage.................. $+0^{Cal},14$ } $+0^{Cal},33$.
Si l'on ajoute à la liqueur diluée précédente 5 volumes d'eau.... $+0^{Cal},19$ }

3° S^2O^8KH (1 partie de sel + 50 parties d'eau). J'ai trouvé, pour 1 équivalent.............. $-3^{Cal},27$.
A la solution précédente on ajoute 1 partie de sel : la dissolution absorbe (pour 1 équivalent)........................... $-3^{Cal},72$,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 184.

c'est-à-dire que 1 partie de sel + 25 parties d'eau absorbent........................ $-3^{Cal},50$.

On voit que la dissolution de ce sel absorbe d'autant plus de chaleur que la quantité d'eau est moindre ; ce qui concorde avec le développement de chaleur produit par la dilution de ladite dissolution.

4° Soit le système initial SO^4H (1 équiv. = 2 lit.) et SO^4K (1 équiv. = 2 lit.), comparé avec le système final $(SO^4H + SO^4K)$ (1 éq. = 4 lit.).

On peut passer de l'un à l'autre en suivant deux marches différentes :

Première marche :

	Cal
On mélange simplement les deux liqueurs...........	−1,04

Seconde marche :

On sépare SO^4H de la dissolution.......	−8,46	
On sépare SO^4K »	+2,98	
On combine, à l'état anhydre, $SO^4K + SO^4H$.	x	
On dissout S^2O^8KH..................	−3,48	
Somme.....	$-8,92 + x$	$= -1,04$

$$x = +7,9.$$

Telle est la quantité de chaleur dégagée dans la formation du bisulfate de potasse à la température de 23 degrés.

6. La formation du bisulfate de soude, avec le sulfate de soude anhydre, dégage + 8,6, d'après un calcul fondé sur mes expériences. En effet :

SO^4Na (1 p. de sel anhydre + eau)...........	+0,38
S^2O^8NaH (1 p. de sel + eau)................	−0,76
SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4Na (1 éq. = 2^{lit}).....	−1,05

d'où l'on tire, par un calcul semblable au précédent,

$$-8,46 - 0,38 - 0,76 + x = -1,05;$$

$$x = +8,6.$$

7. Il résulte de ces chiffres que la formation des bisulfates de potasse et de soude, à l'état cristallisé, à partir des composants séparés de l'eau, dégage une grande quantité de chaleur. Cette quantité, d'ailleurs, est à peu près la même pour les deux bisulfates, relation qui s'applique à bien d'autres réactions des sels de potasse comparés aux sels de soude.

8. Pour plus de rigueur, il conviendrait de rendre tout à fait comparable l'état physique des corps réagissants, les sels étant solides, tandis que l'acide est liquide dans le calcul précédent. La chose est facile. En effet, j'ai trouvé :

SO^4H cristallisé + eau dégage....... $+8^{Cal},03$.

Donc la formation de S^2O^8KH, depuis l'acide solide : +7,5,
la formation de S^2O^8NaH.................... +8,1.

9. Une nouvelle question se présente ici : quel compte faut-il tenir, sinon dans les calculs qui sont irréprochables, du moins dans la prévision des phénomènes des hydrates définis formés par l'acide et les sels dissous? C'est là un problème délicat et que je traiterai plus à fond dans mon Mémoire sur le partage d'une base entre plusieurs acides.

J'en dirai seulement quelques mots aujourd'hui.

Dans le cas présent, il est fort remarquable que l'existence d'un hydrate défini du sulfate de soude, $SO^4Na + 10HO$, hydrate dont la formation à l'état solide dégage $+9^{Cal},4$, n'établisse aucune différence sensible entre les réactions thermiques du sulfate de soude dissous et celles du sulfate de potasse, sel toujours anhydre, sur l'acide sulfurique étendu : l'existence de cet hydrate paraît donc sans influence sur les équilibres entre le sulfate neutre, le bisulfate et l'acide dans les dissolutions. A mon avis, cette indifférence prouve, ou bien que l'hydrate de sulfate de soude n'existe pas dans les dissolutions, ou bien qu'il s'y trouve à l'état de dissociation partielle : c'est sur la portion anhydre existant dans les liqueurs que s'exerce la réaction de l'acide tendant à

former le bisulfate. A mesure que cette portion disparaît, elle est reproduite en vertu de la dissociation, jusqu'à ce que le nouveau sel ait réalisé l'équilibre qui en caractérise les dissolutions.

Il arrive quelque chose d'analogue pour les hydrates formés par l'acide sulfurique dissous ; mais il conviendrait de distinguer ici les premiers hydrates stables de cet acide des hydrates plus compliqués, mais en partie dissociés, qui résultent de l'union des premiers avec une nouvelle proportion d'eau, conformément à mes études sur les combinaisons formées entre l'eau et les hydracides ou les hydrates alcalins [1]. J'incline à croire que les hydrates dissociés doivent être écartés, dans la discussion thermique de la formation des bisulfates, au même titre que l'hydrate du sulfate de soude et pour les mêmes raisons théoriques.

Au surplus, il n'y a point de difficulté, même en tenant compte, pour le bisulfate de soude solide, sel dont la formation dégage $+ 8,6$, c'est-à-dire plus de chaleur que l'hydratation totale ($+ 8,4$) de l'acide sulfurique. Pour le bisulfate de potasse solide, sel dont la formation dégage $+ 7,9$, il suffirait d'admettre que la chaleur dégagée dans la formation des hydrates sulfuriques secondaires surpasse $+ 0,5$; la formation du bisulfate de potasse suffirait alors pour fournir l'énergie nécessaire à la décomposition des hydrates les plus stables.

Quoi qu'il en soit, la formation du bisulfate dans les dissolutions n'est pas douteuse, et c'est le fait principal que je me proposais d'établir.

10. D'après les calculs précédents, il est facile de comprendre pourquoi la formation des bisulfates dissous donne lieu à du froid, au lieu de chaleur : c'est à cause de la succession, ou plutôt de la coexistence, de plusieurs réactions

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 741 et p. 1111.

de signe contraire, les réactions endothermiques étant la séparation entre l'eau et l'acide sulfurique (ou tout au moins entre l'eau et les hydrates stables de cet acide) et la dissolution du bisulfate. Inversement la dilution d'une solution de bisulfate dégage de la chaleur, principalement à cause de la mise en liberté d'une certaine proportion d'acide, produit par le dédoublement partiel du sel, et qui réagit à mesure sur l'eau, en présence de laquelle il prend naissance.

11. C'est en vertu d'une succession analogue, mais plus complexe encore, que l'acide sulfurique, préalablement étendu avec une certaine quantité d'eau, et le sulfate de soude cristallisé donnent lieu à un froid considérable, capable d'abaisser la température de — 28 degrés, dans les conditions les plus favorables. En effet, pendant cette dernière réaction, la séparation chimique entre le sulfate de soude et son eau de cristallisation, la séparation entre l'acide et l'eau qui lui était combinée, enfin la dissolution du bisulfate formé dans l'eau mise en liberté concourent au refroidissement.

12. Dans tous les cas, la formation du bisulfate alcalin est le phénomène dominant, accompli avec dégagement de chaleur, et dont l'accomplissement détermine et règle tous les autres. Je vais en poursuivre les conséquences dans l'étude des actions exercées par les acides chlorhydrique et azotique sur les sulfates neutres : ce sera l'objet d'un autre Mémoire.

SUR LE BISULFATE DE POTASSE ANHYDRE ET SUR LA CHALEUR DE DISSOLUTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE ;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai désiré approfondir les phénomènes d'hydratation et de décomposition qui se produisent dans l'acte de la dissolution, en comparant le bisulfate de potasse anhydre avec le bisulfate hydraté.

J'ai cherché d'abord à préparer le premier sel en suivant les indications des Traités. En prenant la dose d'acide égale à 1 ou à 1 $\frac{1}{2}$ équivalent, on prépare un sel cristallisé en prismes aiguillés très-déliés, auquel les auteurs attribuent la formule S^2O^7K. J'ai obtenu, en effet, ce sel, qui est très-beau et très-bien défini; mais je n'ai pas vérifié le singulier phénomène que sa formation présenterait, à savoir, la formation d'un sel *anhydre* en présence d'un léger excès d'acide, composé qu'un plus grand excès d'acide changerait en sel *hydraté*. En effet le sel précédent n'est pas un bisulfate anhydre. Séché à 120 degrés, il a fourni à l'analyse

SO^4K................	69,8
SO^4H................	30,7

Le premier nombre n'est pas éloigné de la composition d'un bisulfate anhydre, ce qui aura occasionné l'erreur que je relève; mais le second lève toute équivoque et répond à la composition suivante: $4SO^4K + 3SO^4H$.

D'après cette composition, il est facile de comprendre pourquoi un excès d'acide change ce sel en bisulfate rhomboédrique. On voit en même temps que les équilibres divers qui caractérisent l'état de dissolution peuvent se traduire par la formation de composés intermédiaires, définis et cristallisés.

2. Pour préparer le véritable *bisulfate anhydre*, j'ai fait agir l'acide anhydre sur le sulfate de potasse sec et j'ai fondu le sel résultant au bain d'huile, vers 180 degrés, dans un courant d'acide carbonique sec. La masse obtenue offrait exactement la composition S^2O^7K, d'après des analyses très-concordantes que voici :

1er échantillon	pour 100 parties, SO^3	= 31,56
2e échantillon	»	= 31,40

Ces analyses ont été faites par l'essai alcalimétrique d'un poids connu du sel étudié.

La théorie indique $SO^3 = 31,44$.

3. 1 partie de ce sel, mise en présence de 40 parties d'eau, s'y dissout aisément, avec des phénomènes thermiques très-caractéristiques. La dissolution a lieu d'abord avec un refroidissement notable, et qui s'est élevé jusqu'à $-1,91$ pour 1 équivalent de sel; mais ce nombre varie d'une expérience à l'autre, parce qu'on n'a pas le temps d'opérer la dissolution totale du sel sans le décomposer. En effet, au bout d'une minute environ, le thermomètre remonte et l'on observe un réchauffement, d'abord rapide, puis plus lent, et dont la suite cesse d'être appréciable au bout de cinq ou six minutes. Il s'élève alors en tout à $+0^{Cal},58$ pour 1 équivalent de sel (cette quantité de chaleur étant comptée à partir du moment qui précède le début de la dissolution).

Ces deux effets contraires représentent, ce me semble :

Le premier, la *dissolution pure et simple du bisulfate anhydre;*

Et le second, *sa combinaison avec l'eau.*

4. La combinaison d'ailleurs est loin d'être terminée au bout de quelques minutes. En effet, ayant ajouté, aussitôt après avoir pris les mesures précédentes, 1 équivalent de potasse à la liqueur, de façon à tout changer en sulfate neutre, j'ai obtenu un dégagement de $+17,11$.

Si j'avais opéré sur une solution équivalente de bisulfate hydraté, S^2O^8KH, j'aurais dû obtenir $+16,24$ [1]. La différence $17,11 - 16,24 = 0,87$ doit donc s'ajouter à $+0,58$, ce qui fait $+1,45$ pour la chaleur dégagée, lorsque le bisulfate anhydre et solide est changé en bisulfate dissous.

---

[1] Le bisulfate de potasse normal, au moment où il vient d'être dissous, fournit avec la potasse exactement la même quantité de chaleur qu'un mélange équivalent des solutions de sulfate de potasse et d'acide sulfurique : la liqueur atteint donc aussitôt son état d'équilibre. Au bout d'une semaine, on a encore le même chiffre. J'ai constaté directement ce double résultat.

On voit que la transformation est progressive, même au sein de la dissolution : ce sont là des circonstances analogues à celles que nous avons signalées, M. Louguinine et moi, dans le changement de l'acide acétique anhydre en acide hydraté, et dans la réaction du bromure butyrique sur l'eau ([1]).

5. Calculons maintenant la chaleur dégagée dans la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec le sulfate de potasse sec, pour former le bisulfate anhydre

$$SO^3 + SO^4K = S^2O^7K.$$

Système initial : Acide anhydre, sulfate sec et eau (4 litres environ).

Système final : Bisulfate hydraté en dissolution.

Première marche :

$SO^3 + SO^4K = S^2O^7K$ dégage...........	x
$S^2O^7K + HO + Aq = S^2O^8KH$ dissous...	$+1,45$
Dilution, environ....................	$+0,11$
	$x + 1,56$

Seconde marche :

SO^3 + eau; SO^4K + eau; puis action réciproque.

6. J'ai déterminé de nouveau la chaleur dégagée dans la réaction de l'anhydride sulfurique sur l'eau, les nombres de M. Hess (20,4) et de M. Abria (17,6 à 18,0) étant peu concordants. Dans mes expériences, l'acide sulfurique anhydre et pur avait été condensé dans de petits matras ou boules soufflées très-minces, de façon à en connaître le poids très-exactement. On introduit cette ampoule dans le calorimètre, en la lestant avec un gros fil de platine et on l'écrase brusquement au fond de l'eau, à l'aide d'un petit

([1]) *Comptes reudus*, t. LXIX, p. 632, 633.

instrument de platine. L'action est prompte et facile à réaliser.

J'ai trouvé :

1 partie d'acide sulfurique anhydre	+ 400 parties d'eau, pour SO^3..		+18,70
»	+172	» ..	+18,60

nombres voisins de ceux de M. Abria, mais qui sont encore un peu faibles, parce que je n'ai pas réussi à éviter la formation de traces de vapeurs acides échappées du calorimètre.

7. On a donc, d'après mes nombres,

SO^3 + eau..............................	+18,65
SO^4K + eau..........................	— 2,98
Réaction SO^4H dissous + SO^4K dissous.....	— 1,04
Somme......	+14,63

Donc $x = 14,63 - 1,56 = +13,07$, chaleur dégagée lorsque $SO^3 + SO^4K$ forment S^2O^7K solide.

L'hydratation de ce sel transformé en bisulfate normal cristallisé :

$$S^2O^7K + HO = S^2O^8KH$$

dégage

$$18,1 - 13,1 = +5,0$$

ou la moitié de la chaleur dégagée par $SO^3 + HO = SO^4H$, laquelle s'élève à $10^{Cal},2$.

SUR LES OXALINES, NOUVELLE CLASSE D'ÉTHERS DES ALCOOLS POLYATOMIQUES PROPREMENT DITS. — CARACTÉRISTIQUE NOUVELLE DE CES ALCOOLS ;

PAR M. LORIN.

(Laboratoire de l'École Centrale.)

§ I. — EXISTENCE DES OXALINES.

1. J'ai rapproché, comme ayant de l'analogie, les phénomènes de l'éthérification de l'acide oxalique et des alcools polyatomiques proprement dits, et de l'éthérification de l'acide sulfurique et des alcools monoatomiques [1], en réservant la question très-importante de savoir si l'acide oxalique peut se combiner, en partie du moins, avec les alcools polyatomiques, ou si cet acide se décompose simplement par l'action de la chaleur seule, l'alcool polyatomique faisant fonction d'un dissolvant ordinaire. La conviction de l'existence des oxalines, seule hypothèse qui me parût susceptible de conduire à l'explication des phénomènes dont il s'agit, ne m'a jamais fait perdre de vue les circonstances dans lesquelles ces éthers très-dignes d'intérêt peuvent être révélés, et en particulier l'influence qu'exerce l'alcool polyatomique sur la décomposition plus ou moins facile de l'acide oxalique, la très-grande solubilité relative de cet acide, notamment dans la glycérine, etc.

2. C'est l'expérience suivante qui a permis de trancher la difficulté et d'affirmer la solution du problème d'une manière directe et définitive. On a fait réagir 510 grammes de glycérine pure et anhydre, et 630 grammes d'acide oxalique

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 367.

ordinaire ajouté en plusieurs fois, en opérant d'abord une décomposition partielle de l'acide libre ou combiné, décomposition réglée d'ailleurs par le dégagement du gaz acide carbonique, puis en maintenant la température vers 65 degrés pour limiter le phénomène de l'éthérification spécialement à l'élimination de l'eau de cristallisation ou de combinaison. L'opération ayant duré sans interruption pendant au moins une semaine, d'une part le récipient contenait 16 grammes d'acide formique et 186 grammes d'eau, quantité rigoureusement égale à l'eau de cristallisation et à l'eau proportionnelle à l'acide formique éliminé, et qui ne semblait pas porter à l'hypothèse d'une combinaison de l'acide oxalique ou de l'acide formique avec la glycérine; d'autre part, le poids de l'acide carbonique recueilli était loin de correspondre à la décomposition totale de l'acide oxalique employé.

Par le refroidissement, le liquide s'est montré opalin, sans qu'il ait apparu, comme cela était arrivé par l'agitation dans l'une des phases de l'expérience, un aspect grumeleux accompagné d'une élévation de température de 2 degrés environ. L'aspect est resté le même, la masse étant refroidie jusqu'à moins 12 degrés.

Pour étudier le produit de la réaction, qui pouvait contenir les acides oxalique et formique libres ou combinés en proportions quelconques avec la glycérine et peut-être avec de l'eau, on a eu recours à l'éther sulfurique.

Cet éther anhydre a donné, dans les trois traitements auxquels on s'est borné, 140 grammes d'un corps solide, lequel, après avoir été chauffé dans le vide pour le débarrasser de l'éther, a présenté les propriétés suivantes.

Ce corps est blanc, soyeux comme l'acétamide, d'un aspect gras, hygrométrique et facilement altérable par l'humidité. Conservé d'abord dans des flacons à l'émeri, sans autre précaution, pendant huit mois, puis soumis au bain-marie sous la pression ordinaire et enfin dans le vide, pour

en chasser encore l'éther sulfurique, il entre facilement en fusion, par l'action ménagée de la chaleur, puis se solidifie à 53 degrés avec dégagement de calorique, le thermomètre ayant dépassé 56 degrés. En élevant la température, il se décompose en dégageant d'abord de l'oxyde de carbone. Après cette décomposition, il reste un liquide neutre, peu odorant, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, de couleur légèrement ambrée, donnant des vapeurs blanches inflammables à une haute température, etc., caractères qui conviennent à la glycérine.

Dissous dans l'eau, ce corps s'altère bien plus facilement par l'addition de chlorure de baryum ammoniacal, surtout par l'agitation et par l'action du temps, le précipité se forme et va s'augmentant. Avec l'ammoniaque seule, il en est de même; mais, dans ce dernier cas, le corps qui a pris naissance, et dont la quantité s'est accrue rapidement, se montre léger, blanc, cristallin, éclatant, insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique, décomposable par l'acide sulfurique concentré en donnant des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique : dans les circonstances de l'expérience, l'oxamide seule pouvait présenter ces propriétés.

Tous ces caractères rappellent ceux des éthers oxaliques des alcools monoatomiques. Il paraissait dès lors qu'on avait affaire à une combinaison d'acide oxalique et de glycérine, c'est-à-dire à une *oxaline* plus ou moins complexe et définie, en n'accordant qu'une importance secondaire aux propriétés physiques d'un corps qui évidemment est un mélange, mais une importance décisive à la propriété qu'il a de donner de l'oxamide d'une manière constante.

3. L'éther oxalique vinique pouvait ne pas être étranger à la formation de l'oxamide; car on sait que l'éther sulfurique peut, en général, remplacer l'alcool dans la formation des composés éthérés. Il importait d'examiner la valeur de cette objection et de la soumettre au con-

trôle de l'expérience. On a vérifié que l'acide oxalique ordinaire et l'éther sulfurique réagissent difficilement dans les conditions où l'on extrait, par l'éther, le composé renfermant l'oxaline glycérique, même en cohobant l'éther plusieurs fois. L'ammoniaque n'a décelé dans le liquide éthéré que des traces d'oxamide, traces qui n'ont augmenté d'une manière un peu notable que par l'intervention de la glycérine, sans que le résidu de la cornue ait fourni assez d'éther oxalique ordinaire pour indiquer sa présence par quelques gouttes huileuses en traitant par l'eau. Cependant 40 grammes de la substance fondue se sont dissous dans l'eau sans gouttelettes huileuses et ont donné, par addition de l'eau et de l'ammoniaque en excès, presque instantanément, un abondant précipité d'oxamide au fond du vase, dans la masse et sur les parois. Ce précipité, recueilli et séché, pesait plus de 5 grammes.

La distillation dans le vide, faite avec ménagement sur une autre portion de la matière, a produit un dégagement gazeux, probablement de l'acide carbonique et un liquide formé d'eau, d'acide formique et d'une très-petite quantité d'éther oxalique ordinaire, apparaissant cette fois en gouttelettes. Après cette opération, il restait dans la cornue un corps qui s'est pris en masse par le refroidissement, d'aspect gras, produisant de l'oxamide encore en abondance, et dont on a recueilli 6 grammes. Il est évident que la formation incessante d'oxamide, dans cette expérience, toute imparfaite qu'elle est, est une preuve de la combinaison de l'acide oxalique et de la glycérine.

4. *Pour lever les doutes qu'on aurait pu conserver sur l'existence des oxalines, on a fait une autre expérience avec la glycérine, la mannite et l'acide oxalique, sans s'aider aucunement du concours de l'éther sulfurique.* Pour la glycérine, après soixante-douze heures, les mélanges ayant été maintenus encore à la limite de décomposition de l'acide avec la glycérine, il avait passé, dans le

récipient, 52 grammes de liquide acide, titrant près de 6 pour 100 en acide formique vrai, avec production de 4 grammes environ d'acide carbonique. Quant au liquide de la cornue, imparfaitement saturé, très-visqueux, homogène et sans résidu solide, il a fourni immédiatement de l'oxamide en abondance, laquelle a été séchée, pesée, puis transformée en oxalate d'ammoniaque et en oxalate de chaux. Les poids d'oxamide et d'oxalate de chaux ont été concordants. On a recueilli plus de 17 grammes de ce dernier corps pour une portion du résidu de l'opération qui avait été faite avec 126 grammes d'acide et 95 grammes de glycérine. Cette glycérine, étendue d'eau, ne donnait lieu, par l'oxalate d'ammoniaque, qu'à un très-léger louche, sans apparence cristalline.

La mannite, dissoute dans l'eau, n'a pas troublé par l'oxalate d'ammoniaque, et le résidu du traitement par l'acide oxalique a donné encore de l'oxamide, après addition d'excès d'eau et d'ammoniaque. La quantité d'oxamide a été faible, comparativement au résultat obtenu avec la glycérine, ce qui devait être, la température de la réaction ayant été trop peu élevée. En recommençant l'expérience dans des conditions convenables, les résultats ont été tels qu'on pouvait les prévoir.

5. Le glycol m'avait fourni, il y a quatre ans, un composé analogue à l'oxaline glycérique, colloïde et en petite quantité : c'était là une production fortuite, dans des conditions toutes particulières. Je tenais à affirmer l'existence des oxalines avec la glycérine d'une manière nette et parfaitement définie, afin de généraliser et de préciser un phénomène *qui établit une nouvelle classe d'éthers des alcools polyatomiques proprement dits.*

§ II. — Caractéristique nouvelle des alcools polyatomiques proprement dits.

6. Après avoir constaté la production constante de l'oxamide, il restait à déterminer les conditions dans lesquelles ce corps est facilement mis en évidence, ce qui devait conduire à une caractéristique nouvelle des alcools polyatomiques proprement dits.

On a d'abord soumis à une chaleur modérée, à feu nu, des mélanges à équivalents égaux de glycérine et d'acide oxalique, en tâchant de borner la réaction à l'élimination de l'eau. Après une heure, et même une demi-heure, il y avait une quantité notable de liquide acide dans le récipient, et le résidu donnait de l'oxamide. Une autre expérience, ménagée au bain-marie, a fourni de l'oxamide; et, ce qui devait être constaté, le résidu n'en a plus fourni lorsqu'on a continué l'opération à la température de décomposition de l'acide oxalique, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique eût cessé. Enfin l'oxamide a été constatée avec le liquide résidu d'une opération ménagée où l'on avait fait intervenir 1 partie d'acide oxalique avec 4 de glycérine anhydre, proportions qui sont celles de 1 équivalent d'acide pour 5,5 équivalents de glycérine. Deux phénomènes sont à noter : dans ce dernier cas, l'acide oxalique, en se dissolvant à froid dans la glycérine, a produit un abaissement de température de 5 degrés; dans les deux cas, lorsque le liquide a été refroidi au cours de ces expériences, on a constaté un dégagement très-abondant de bulles d'acide carbonique, par l'agitation de la masse avec une baguette; ces bulles donnent lieu à une mousse abondante et qui persiste longtemps.

7. Il me paraît que, dans toutes les expériences analogues, ce sont des éthers neutres des alcools polyatomiques qui

prennent naissance et non pas des éthers acides analogues, par exemple, à l'acide oxalovinique. Les éthers neutres sont caractérisés par la production de l'oxamide, pendant que les éthers acides doivent donner de l'acide oxamique. La production de ces deux corps, oxamide et acide oxamique, est corrélative, comme on sait, de l'existence de l'oxalate neutre et de l'oxalate acide d'ammoniaque. Cependant, avec les alcools polyatomiques, il ne serait pas impossible qu'il arrivât que, comme avec l'oxalate neutre d'ammoniaque, la génération des deux acides ne fût simultanée. Je rappelle, à ce propos, que j'ai obtenu autrefois de la formamide par la décomposition de l'oxalate neutre et de l'oxalate acide d'ammoniaque. Quoi qu'il en soit, c'est là un point de l'histoire de ces corps à étudier.

8. *On met facilement en évidence la formation de l'oxamide par l'expérience suivante :* on introduit, dans un tube fermé par un bout, quelques grammes du mélange intime de l'alcool polyatomique proprement dit et de l'acide oxalique ordinaire ou déshydraté; à l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe avec précaution pour éviter la décomposition de l'acide oxalique et la production d'une formine au lieu d'une oxaline ou d'un mélange de ces deux éthers; après refroidissement, on étend d'un peu d'eau pour tout dissoudre; on ajoute une solution aqueuse d'ammoniaque ordinaire; on agite fortement le tube bouché en ayant encore la précaution de refroidir si le mélange s'échauffe; alors un louche et souvent le précipité d'oxamide apparaissent immédiatement. Ce précipité augmente en versant le tout dans un verre et en agitant fortement avec une baguette; il se rassemble et augmente encore par le temps et par le repos.

Il est bon d'opérer en même temps avec deux tubes contenant les mêmes quantités de matière; on n'en chauffe qu'un; on ajoute les mêmes volumes d'eau, puis d'ammoniaque dans les deux; le mélange chauffé donne

un précipité abondant d'oxamide, pendant que l'autre n'en donne pas ou ne donne qu'un louche très-faible ([1]).

L'expérience réussit encore avec la glycérine et l'acide oxalique à froid, et, avec le temps, à la température ordinaire, vers 25 degrés. Elle réussit mieux par l'emploi de ces deux corps anhydres; enfin elle réussit presque instantanément si les deux corps, dans cet état, ont été maintenus quelques minutes dans un bain-marie pour opérer la dissolution; et moins bien si la dissolution a été étendue d'eau et abandonnée à l'action du temps.

9. Cette propriété se manifeste avec le glycol ordinaire, le glycol octylique, la glycérine, la mannite, la dulcite, l'érythrite et la quercite; elle doit appartenir à la pinite. Elle n'appartient pas au sucre et au glucose ordinaires, non plus qu'au sucre de lait. Les alcools monoatomiques ne donnent en général qu'un louche dans les conditions indiquées, à moins qu'on exagère l'expérience : *de là cette conclusion, que la propriété de produire de l'oxamide peut servir, d'une manière générale, pour reconnaître et pour définir un alcool, quelle que soit d'ailleurs son atomicité.*

Il est important de remarquer que cette nouvelle définition d'un alcool ne serait pas infirmée parce que l'acide oxalique donnerait naissance à de l'oxamide, avec un éther d'un alcool polyatomique saturé ou non; car il est facile de décider si un corps est ou non un éther. La même remarque s'applique aux éthers des alcools monoatomiques; d'ailleurs l'expérience indiquera plus tard les restrictions qu'il y aurait à apporter à ces conclusions. *On est donc fondé, ce semble, à admettre que la propriété signalée est caractéristique, quant à présent, des alcools polyatomiques proprement dits.*

([1]) Il est préférable, dans certains cas, de filtrer le liquide avant d'ajouter l'ammoniaque.

10. Cette nouvelle caractéristique n'est pas corrélative d'une autre caractéristique, déjà connue, mais plus restreinte que celle qui fait l'objet de cette Note; elle a été indiquée dans une *Note préliminaire relative à l'éthérification* [1], et qu'il est utile de reproduire *in extenso*.

« *Propriété caractéristique des alcools polyatomiques proprement dits.* — Les alcools polyatomiques proprement dits décomposent, au-dessous de 100 degrés, l'acide oxalique ordinaire en eau, en acide carbonique et en acide formique. Ils se combinent successivement avec une partie de l'acide formique et donnent lieu finalement, d'une part à une *formine* de l'alcool employé, et, d'autre part, à de l'acide formique aqueux qui atteint et conserve la limite normale de 56 pour 100 en acide formique vrai, comme l'indique l'équivalence

$$C^4H^2O^8, 4HO = C^2O^4 + C^2H^2O^4, 4HO.$$

» *Application.* — Le procédé de préparation industrielle de l'acide formique, que j'ai donné autrefois et qui est fondé sur la réaction réciproque de l'acide oxalique et de la glycérine, prend un caractère de généralité par l'emploi d'un alcool polyatomique proprement dit, glycol, glycérine, érythrite, mannite, dulcite, etc. Je me suis assuré que, pour éviter les réactions secondaires qui interviennent extrêmement peu dans l'éthérification de l'alcool polyatomique par l'acide formique naissant de l'acide oxalique, la mannite surtout doit être préférée à la glycérine, quoique déjà ce dernier alcool donne de l'acide formique d'une grande pureté. »

11. L'oxamide, découverte par M. Dumas, qui en a signalé les propriétés et fixé la fonction chimique, caractérise les

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 367; 1870.

éthers oxaliques neutres. En traitant l'oxalate d'allyle par l'ammoniaque, MM. Cahours et Hofmann ont reproduit de l'oxamide, et préparé pour la première fois l'alcool allylique. M. Wurtz, en faisant réagir le bibromure d'éthylène et l'oxalate d'argent, a obtenu du glycol oxalique; mais c'était là un fait isolé et qui n'avait qu'une relation très-éloignée avec les phénomènes qui nous occupent.

Par une expérience très-simple, j'indique la combinaison directe de l'acide oxalique et d'un alcool polyatomique quelconque, fait général qui est un point capital pour l'éthérification de cet acide par l'un de ces alcools.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR L'ÉTAT DES CORPS DANS LES DISSOLUTIONS;

PAR M. BERTHELOT.

SIXIÈME MÉMOIRE [1].

SUR LE PARTAGE D'UNE BASE ENTRE PLUSIEURS ACIDES DANS LES DISSOLUTIONS.

Étant donnée une base alcaline en présence de deux acides, les trois corps dissous dans une grande quantité d'eau, on peut se demander quel sera l'état réel des combinaisons dans la liqueur. J'ai entrepris l'étude de cette question par deux méthodes très-différentes : l'une fondée

(1) *Voir* le premier Mémoire, t. XXIX, p. 94; le deuxième Mémoire, t. XXIX, p, 289; le troisième Mémoire, t. XXIX, p. 433; le quatrième Mémoire, t. XXX, p. 145; le cinquième Mémoire, t. XXX, p. 433.

sur le partage d'un corps entre deux dissolvants (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 433), l'autre sur la mesure de la chaleur dégagée dans la réaction entre un acide et le sel formé par l'autre acide. Les résultats obtenus par ces deux méthodes s'accordent entre eux et tendent à établir que les réactions opérées dans les dissolutions sont les mêmes en principe (sauf les réactions consécutives exercées par l'eau) que les réactions opérées entre les corps séparés de l'eau, à la même température. Ces dernières, d'ailleurs, sont déterminées par le signe des effets thermiques, pourvu que l'on rapporte les corps correspondants à des états physiques comparables.

Le présent Mémoire renferme les observations que j'ai faites par la méthode thermique. Il est partagé en cinq Parties, savoir :

1re Partie : Procédés pour calculer la chaleur dégagée dans la réaction des acides sur les sels, les corps réagissants étant pris sous divers états ;

2e Partie : Répartition d'une base entre deux acides monobasiques ;

3e Partie : Répartition d'une base entre un acide monobasique et un acide bibasique, dans les cas où l'un des acides est complétement déplacé par l'autre acide ;

4e Partie : Répartition d'une base entre un acide monobasique et un acide bibasique, dans les cas où il y a partage de la base entre les deux acides.

5e Partie : Répartition d'une base entre deux acides bibasiques.

Désireux de mettre le lecteur en état d'approfondir la question par lui-même, je ne crois pas devoir me borner à présenter les faits et les calculs favorables à ma théorie ; mais j'exposerai avec tous leurs détails et en toute sincérité :

1° Les expériences qui établissent dans chaque cas particulier le déplacement réciproque des acides et la répar-

tition de la base, laquelle est indépendante de tout système préconçu;

2° Les calculs relatifs à la prévision des phénomènes dans toutes les hypothèses possibles, relativement aux divers états physiques et chimiques des corps mis en expérience.

C'est en procédant ainsi que je suis arrivé à me former une opinion sur les conditions déterminantes des réactions : j'espère que mon interprétation sera jugée satisfaisante.

Première Partie. — PROCÉDÉS DE CALCUL.

1. Les acides, les bases et les sels que nous nous proposons de faire réagir se présentent sous divers états, au moment de la réaction; chacun d'eux peut être solide, liquide, gazeux, à l'état isolé. Il peut être encore dissous dans l'eau, ou séparé de ce menstrue.

En outre chacun de ces corps peut contracter avec l'eau quelque combinaison, ce qui conduit à distinguer les cas suivants :

Tantôt l'acide, comme la base, affecte l'état anhydre : tels sont l'acide carbonique, CO^2, l'ammoniaque, AzH^3, la baryte caustique, BaO, les oxydes métalliques, PbO, CuO.

Tantôt l'acide ou la base est à l'état d'hydrate normal : tels sont les acides acétique, azotique, la potasse,

$$C^4H^4O^4;\ AzO^6H;\ KHO^2,\ \text{etc.}$$

Tantôt l'acide ou la base existe sous l'état d'hydrate secondaire, renfermant ce que l'on appelle de l'eau de cristallisation, tels que l'hydrate d'acide oxalique,

$$C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

le second hydrate de potasse,

$$KHO^2 + 2H^2O^2,\ \text{etc.}$$

Les sels peuvent former également des hydrates définis et parfois multiples, tels que

$$BaCl + 2HO;\ SO^4Na + 10HO;\ C^4H^3NaO^6 + 6HO, \text{etc.}$$

Enfin les sels peuvent se combiner avec les acides, en donnant naissance à des sels acides, tels que les bioxalates, les acétates acides, etc.; ils peuvent aussi former avec les sels antagonistes divers sels doubles, renfermant la même base ou le même acide.

Toutes ces circonstances étant susceptibles de jouer un rôle dans la statique chimique, il est nécessaire de connaître la chaleur dégagée dans une transformation quelconque, qui prend pour point de départ un état physique et chimique donné des corps réagissants, pour aboutir à un nouvel état des mêmes éléments, état défini également au double point de vue physique et chimique. La chaleur de la transformation théorique, étant ainsi connue, sert de base à la discussion des expériences proprement dites.

Quelques exemples montreront comment on exécute ces calculs et préciseront le caractère des problèmes.

2. *Tous les corps dissous.* — On dissout, à l'avance et séparément, l'acide et le sel antagonistes, soit l'acide azotique et l'acétate de soude, pris sous des poids équivalents, chacun dans une quantité d'eau connue; puis on mélange les liqueurs, et l'on mesure la quantité de chaleur dégagée, K. Par exemple :

$$C^4H^3NaO^4\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + AzO^6H\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{dégage} + 0^{\text{Cal}},45.$$

On fait la même chose avec l'autre acide et le sel opposé, et l'on mesure la chaleur dégagée, K_1 :

$$AzO^6Na\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + C^4H^4O^4\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{absorbe} - 0,06.$$

La différence algébrique des deux quantités, $K - K_1$, est rigoureusement égale à la différence des quantités de

chaleurs, $N_1 - N$, dégagées lorsque chacun des acides étendus s'unit séparément avec une solution étendue de soude, la quantité d'eau étant la même que ci-dessus ([1])

$$K - K_1 = N_1 - N.$$

En comparant chacune des quantités K et K_1, prise isolément, avec la différence $N_1 - N$, on pourra juger de la répartition de la base entre les deux acides, *pourvu que la chaleur mise en jeu dans la dilution de chacune des quatre solutions, envisagée séparément, soit nulle ou négligeable* ([2]).

En particulier, si l'une des quantités, K_1 par exemple, est nulle ou très-petite, et s'il en est de même de la chaleur mise en jeu dans les dilutions séparées de la solution acide et de la solution saline, chacune de ces dilutions étant effectuée au moyen de la quantité d'eau renfermée dans la solution antagoniste; dans ces conditions spéciales, dis-je, la variation la plus grande, c'est-à-dire K, représente sensiblement la différence $N_1 - N$, et il est permis d'admettre que l'un des acides déplace l'autre en totalité, ou sensiblement.

Tel est précisément le cas de l'acétate de soude et de l'acide azotique : le mélange des deux liqueurs dégage une quantité de chaleur notable et très-voisine de la différence des chaleurs de neutralisation, soit $+ 0,45$. Or d'une part

---

([1]) *Voir* la démonstration de ce théorème, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 442.

([2]) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 461, t. XXX, p. 150.

On néglige dans ce raisonnement la différence qui peut exister entre les influences exercées par une solution saline très-diluée sur l'eau pure, d'une part, et sur une seconde solution saline diluée, d'autre part, indépendamment de la formation des composés définis; cette différence représente en général et dans les conditions précisées plus haut, une quantité dont la petitesse est du second ordre, par rapport à l'influence de l'eau pure.

la dilution de l'acétate de soude employé par son volume d'eau, aussi bien que la dilution semblable de l'acide azotique, effectuées à la même température, ont produit des effets thermiques si petits que je n'oserais pas les distinguer des erreurs d'expérience. D'autre part, le système réciproque (azotate de soude et acide acétique séparés) absorbe, par la dilution semblable de ses deux composants, seulement —0,6; quantité à peine distincte des erreurs d'expérience, et qu'il est permis d'attribuer à la simple dilution (—0,10) de l'azotate de soude, celle de l'acide acétique étant négligeable. On est donc autorisé à admettre que, dans les dissolutions, l'acide azotique déplace à peu près entièrement l'acide acétique qui concourt à former l'acétate de soude.

Reproduisons le même calcul pour l'acide chlorhydrique et l'acétate de soude, circonstance dans laquelle nous pourrons contrôler nos conclusions par une autre méthode.

$$\left.\begin{array}{r} C^4H^3NaO^4(1\text{ éq.}=2^{\text{lit}}) + \quad HCl(1\text{ éq.}=2^{\text{lit}}) + 0,46 \\ NaCl(1\text{ éq.}=2^{\text{lit}}) + C^4H^4O^4(1\text{ éq.}=2^{\text{lit}}) + 0,00 \end{array}\right\} + 0,46 = N - N_1.$$

La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'acétate de soude dissous est donc égale à la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides par la soude, laquelle est exprimée par $+0,46$; tandis que l'acide acétique étendu et le chlorure de sodium dissous et mis en contact réciproque ne produisent aucun effet thermique appréciable. Ajoutons que des expériences, faites simultanément aux essais précédents et à la même température, ont montré qu'il était permis de négliger la dilution des solutions de chlorure de sodium et d'acide acétique, chacune par son volume d'eau et séparément.

Je conclus de là que l'acide chlorhydrique déplace entièrement, ou à peu près, l'acide acétique uni à la soude, dans les dissolutions.

Cette conclusion peut être vérifiée par la méthode des

deux dissolvants, laquelle indique également un déplacement complet (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 459).

3. *Tous les corps séparés de l'eau.* — Il n'est guère possible, en général, de faire réagir les acides et les sels séparés de l'eau et en proportions équivalentes, de façon à obtenir des réactions complètes, à la température ordinaire. Dans le cas où les deux corps antagonistes sont solides, il est même souvent impossible de commencer la réaction. Cependant il importe théoriquement de connaître la chaleur dégagée lorsqu'on passe d'un acide et d'un sel donné à l'acide et au sel antagonistes, tous les corps étant séparés de l'eau.

En fait ce passage peut toujours être réalisé expérimentalement par diverses voies, en traversant les états intermédiaires convenables de dissolution et de combinaison, puis en régénérant, ou en séparant de l'eau, les corps ainsi préparés. Or la chaleur dégagée ou absorbée ne dépend que de l'état initial et de l'état final, quels que soient les intermédiaires (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 294). Il suffit dès lors de connaître la chaleur dégagée (ou absorbée), lorsqu'on dissout séparément dans l'eau chacun des quatre corps mis en jeu, ainsi que la chaleur dégagée (ou absorbée) lorsqu'on mélange leurs dissolutions, prises par couples antagonistes, pour que le problème soit complétement déterminé.

Faisons le calcul pour la réaction de l'acide azotique sur l'acétate de soude. Soit un système initial constitué par l'acide azotique pur, par l'acide acétique pur, par de l'eau, enfin par une solution étendue de soude, les acides et la base étant pris à équivalents égaux et isolés les uns des autres :

$$AzO^6H;\ C^4H^4O^4;\ NaO, HO + nHO;\ n'HO.$$

On peut les faire réagir dans deux ordres différents.

1[re] *marche.* — On peut faire agir l'acide azotique sur une grande quantité d'eau, n'HO, de façon à former de l'acide étendu, $AzO^6H + n'HO$; puis mêler celui-ci avec la solution alcaline, de façon à former de l'azotate de soude dissous, $AzO^6Na + (n + n' + 2)\,HO$; enfin on sépare l'azotate de soude, sous forme solide, de l'eau qui le tenait dissous. Le système final sera le suivant :

$$AzO^6Na;\ C^4H^4O^4;\ (n + n' + 2)\,HO,$$

les trois corps étant séparés les uns des autres.

Voici la chaleur dégagée :

$AzO^6H + n'HO$ (Hess, Thomsen).........	+ 7,6
Pour son action sur NaO dissoute, j'ai trouvé.	+ 13,7
Séparation de AzO^6Na (¹).................	+ 4,6
	+ 25,9

2[e] *marche.* — On peut parvenir au même système final en suivant une autre marche : on fait agir l'acide acétique sur l'eau, n'HO, de façon à former de l'acide étendu, $C^4H^4O^4 + n'HO$; puis on mêle celui-ci avec la solution alcaline, de façon à former de l'acétate de soude dissous

$$C^4H^3NaO^4 + (n + n' + 2)\,HO;$$

on sépare ensuite l'acétate de soude sous forme solide et anhydre de l'eau qui le dissolvait; enfin on traite cet acétate par l'acide azotique pur, de façon à le changer en azotate de soude et acide acétique. Le système final sera, comme ci-dessus,

$$AzO^6Na;\ C^4H^4O^4;\ (n + n' + 2)\,HO,$$

les trois corps étant séparés les uns des autres.

(¹) J'ai trouvé :

AzO^6Na :	1 partie + 50 parties eau..................	−4,66
	1 partie + 25 parties eau..................	−4,48

Voici la chaleur dégagée :

$C^4H^4O^4 + n'HO$, j'ai trouvé........	$+ \; 0,4$
Pour son action sur NaO dissoute...	$+ \; 13,3$
Séparation de $C^4H^3NaO^4$ ([1]).........	$- \; 4,1$
Réaction de AzO^6H sur $C^4H^3NaO^4$...	x
	$+ \; 9,6 + x$

Le système initial et le système final étant les mêmes, la somme des chaleurs dégagées, en suivant les deux marches, est identique :

$$+25,9 = 9,6 + x.$$

Le déplacement de $C^4H^4O^4$ par AzO^6H dégage donc, en l'absence de l'eau : $+16,3$.

Mais il convient d'examiner de plus près l'état physique des corps réagissants.

4. *État physique semblable ou différent pour les corps antagonistes.* — L'état physique des deux acides que l'on oppose n'est pas toujours le même, non plus que celui des deux sels résultants ; par exemple, on ne saurait comparer immédiatement la réaction des acides azotique ou acétique, qui sont *liquides*, à celle de l'acide chlorhydrique, qui est *gazeux*. Mais il faut tenir compte de la chaleur absorbée pendant le changement d'état, c'est-à-dire calculer la réaction en opposant le gaz chlorhydrique à l'acide azotique ou acétique réduit en vapeur, ou bien encore l'acide chlorhydrique liquéfié aux autres acides liquides.

1° *État actuel.* — Donnons une application de ces calculs, en examinant la réaction de l'acide chlorhydrique

([1]) J'ai trouvé :

$C^4H^3NaO^4$:	1 partie + 50 parties eau.............	$+4,08$
$C^4H^3NaO^4 + 6HO$:	1 partie + 50 parties eau.........	$-4,58$
	1 partie + 25 parties eau.........	$-4,56$

Ces chiffres sont corrigés des chaleurs spécifiques des dissolutions.

sur l'acétate de soude; prenons d'abord les corps dans leur état actuel.

Dans ce cas, nous partirons du système initial suivant :

$$HCl;\ C^4H^4O^4;\ NaO,\ HO + n HO;\ n' HO,$$

pour parvenir à un système final renfermant l'acide acétique pur, le chlorure de sodium sec et l'eau.

$$NaCl;\ C^4H^4O^4;\ (n + n' + 2)\ HO.$$

1[re] *marche.*

HCl (gaz) + n' HO (Berthelot et Louguinine).	+17,4
Pour son union avec NaO dissoute, j'ai trouvé.	+13,7
Séparation de NaCl anhydre (¹)..........	+ 1,1
	+32,2

2[e] *marche.*

$C^4H^4O^4 + n'HO$................	+ 0,4
Son action sur NaO dissoute.......	+ 13,3
Séparation de $C^4H^3NaO^4$ sec.......	− 4,1
Réaction de HCl sur $C^4H^3NaO^4$....	x
	+ 9,6 + x

Le système initial et le système final étant identiques, on a

$$32,2 = 9,6 + x.$$

Le déplacement de $C^4H^4O^4$ liquide par HCl gazeux dégage donc, en l'absence de l'eau,

$$+ 22,6.$$

2° *Les deux acides gazeux.* — Mais l'état physique

(¹) J'ai trouvé :

NaCl :	1 partie + 50 parties eau..........	−1,08
	1 partie + 25 parties	−1,00

valeurs concordant avec celles de Rudberg, Chodnew et Graham.

des deux acides n'est pas comparable, ce qui tend à exagérer le chiffre de la chaleur dégagée. Pour opposer les deux acides sous la forme gazeuse, il faut tenir compte de la chaleur de vaporisation de l'acide acétique, laquelle a été trouvée égale à + 6,1 par une expérience faite, à la vérité, au point d'ébullition, c'est-à-dire à une température assez éloignée de la température ordinaire ([1]).

En retranchant cette valeur de + 22,6, on trouve + 16,5 pour la chaleur approximative dégagée dans la réaction, les deux acides étant pris sous la forme gazeuse.

C'est à peu près le chiffre obtenu plus haut pour le déplacement de l'acide acétique par l'acide azotique sous la forme liquide (+ 16,3).

3° *Les deux acides liquides.* — Essayons encore de rapporter la réaction à l'acide chlorhydrique liquéfié, afin de rendre d'une autre manière les états des acides acétique et chlorhydrique comparables. Cette liquéfaction n'a pas été étudiée jusqu'ici au point de vue expérimental. Tâchons d'y suppléer. D'après les analogies générales, elle dégagerait environ 8 Calories ([2]). Les expériences de dissolution ([3]) conduisent à évaluer par une autre voie la chaleur de liquéfaction du gaz chlorhydrique, en présence de ses hydrates définis. Elles fourniraient un chiffre voisin de 10 Calories, lequel est évidemment trop élevé, à cause de l'action réciproque entre l'acide liquéfié et ses hydrates définis. Sans insister sur la valeur absolue de ces chiffres, on peut cependant les regarder comme propres à fixer les idées sur l'ordre de grandeur de la chaleur de liquéfaction du gaz chlorhydrique. En fait, ils tendent à ramener la chaleur dégagée dans la formation du chlorure de

---

([1]) Favre et Silbermann, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 413, ont trouvé pour 1 gramme : 101,9.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 310.

([3]) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 743.

sodium sec, à partir de l'acide chlorhydrique liquéfié et de la soude étendue, à un chiffre voisin de 32 — 8 = +24, c'est-à-dire peu différent de l'azotate de soude (+ 25,9).

Le déplacement de l'acide acétique liquide par l'acide chlorhydrique liquéfié dégagerait, en admettant les valeurs précédentes, + 15 Calories environ; c'est à peu près le même chiffre que pour l'acide azotique (+ 16).

La théorie générale exige que nous signalions encore le cas où un acide *solide*, tel que l'acide benzoïque, est déplacé par un acide *liquide*, tel que l'acide azotique ou l'acide acétique (au-dessus de 17 degrés). Dans cette circonstance, le calcul doit être institué en rapportant les deux acides au même état physique : soit à l'état liquide, comme nous l'avons fait plus haut pour les acides acétique et azotique; soit à l'état solide, comme on peut le faire pour les acides acétique et benzoïque; ou bien encore pour les acides sulfurique et acétique, lesquels se prêtent également au calcul sous la forme liquide ou sous la forme solide, d'après mes expériences relatives à leur chaleur de fusion. En effet, la chaleur mise en jeu lors du changement d'état physique de l'un des composants du système, à l'exclusion de tous les autres, ne paraît pas intervenir dans la prévision de la réaction chimique, cette réaction ne changeant jamais de signe à la température de fusion de l'un des composants, envisagé isolément. Je crois superflu de présenter le détail de tous ces calculs, détail facile à déduire des principes posés plus haut et des chiffres donnés dans un autre Mémoire ([1]).

4° *Les deux acides et les deux sels solides.* — Je me bornerai à signaler les résultats calculés dans la supposition où *tous les corps sont à l'état solide.*

La transformation du benzoate de potasse en acétate

$$C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{4}H^{4}O^{4} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 333, 342 et 350.

absorberait — 0,6; quantité fort petite et qui ne surpasse pas la somme des erreurs possibles dans la détermination des nombreuses données expérimentales concourant à ce calcul. Au contraire, la transformation de l'acétate de potasse en sulfate

$$C^4H^3KO^4 + SO^4H = SO^4K + C^4H^4O^4$$

dégagerait + 18,7; celle du benzoate de potasse en sulfate + 18,1.

5° *Les deux acides et les deux sels liquides.* — Nous avons envisagé ici tous les corps comme solides.

Cependant on pourrait croire préférable de les regarder tous comme liquides, la désagrégation produite par la dissolution offrant une certaine analogie avec la fusion. Par malheur le calcul est rarement praticable : s'il est possible de rapporter les réactions aux quatre corps pris sous forme solide, les données manquent en général pour les sels liquéfiés. J'ai réuni pourtant quelques chiffres, qui permettront de juger jusqu'à quel point il est permis d'assimiler *les corps dissous avec les corps fondus.*

I. Soit l'acide formique solide : sa fusion absorbe pour

$C^2H^2O^4$ = 46 grammes	— 2,35 Cal
Sa dissolution	— 2,27

Ces deux nombres sont presque identiques : la somme des travaux accomplis est la même dans les deux cas.

II. Soit l'acide acétique solide. Sa fusion absorbe pour

$C^4H^4O^4$ = 60 grammes	— 2,13
Sa dissolution	— 1,75

Il y a ici un écart sensible, qui atteste une réaction chimique proprement dite entre l'eau et l'acide liquide.

III. Avec l'acide sulfurique solide, cette dernière réaction devient prédominante. En effet la fusion absorbe pour

SO^4H = 49 grammes..............	— 0,42
Tandis que la dissolution dégage.....	+ 8,46

IV. On observe des différences analogues pour les sels. Par exemple la dissolution de l'azotate de soude

AzO^6Na absorbe	— 4,7
Sa fusion, d'après Person (1)	— 5,3

L'écart ne paraîtra pas très-notable, les deux déterminations se rapportant l'une à 18 degrés, l'autre à 306 degrés.

V. Au contraire la dissolution de l'azotate de potasse,

AzO^6K absorbe	— 8,3
Et sa fusion (à 333 degrés), d'après Person	— 4,8

L'écart est si grand qu'il atteste la diversité des travaux accomplis dans la fusion et dans la dissolution. Person en avait déjà fait la remarque (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 461). Mais sa *chaleur* dite *de dilution* ne me paraît pas distincte des actions chimiques. Les travaux accomplis dans la fusion résultent des actions réciproques entre des molécules d'une même nature; tandis que, dans la dissolution, les actions s'exercent entre des molécules de deux espèces. Aussi peuvent-elles varier avec la proportion relative des deux corps. Elles peuvent aussi être fort dissemblables pour deux dissolvants distincts, même à dilution égale et sans qu'il y ait combinaison proprement dite, comme va le montrer l'étude de l'acide benzoïque.

VI. En effet j'ai étudié la chaleur de dissolution d'un même corps dans divers dissolvants, pour rechercher si elle était constante et comparable à sa chaleur de fusion. J'ai opéré sur la naphtaline et sur l'acide benzoïque. Quoique ces déterminations, effectuées au début de mes recherches calorimétriques, n'offrent pas la précision que j'ai atteinte depuis, elles me paraissent cependant suffisantes pour la discussion actuelle.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 329.

1 gramme de naphtaline absorbe en fondant, d'après M. Alluard : $-35^{cal},7$. Or j'ai trouvé que sa dissolution, dans 100 parties de dissolvant, absorbe environ pour 1 gramme

	cal		cal
Alcool absolu...........	-29	Acide acétique pur......	$-33,5$
Ether anhydre.........,	-31	Sulfure de carbone......	-34

En outre, la chaleur absorbée diminue avec la proportion du dissolvant, et cela dans un rapport qui varie suivant la nature du dissolvant.

VII. L'acide benzoïque manifeste des différences bien plus considérables. J'ai trouvé en effet que :

1 gramme d'acide benzoïque, en se dissolvant dans 100 parties environ de dissolvant, absorbe

Alcool absolu.............	-25	Benzine...................	-27
Ac. acétique; chloroforme..	-25	Ether anhydre.............	-13
Sulfure de carbone.........	-26	Eau (250 parties) environ..	-53

Ces nombres varient du simple au quadruple; ce qui met bien en évidence l'action propre du dissolvant, indépendamment de toute combinaison proprement dite.

En résumé, il convient que les deux acides, comme les deux sels opposés l'un à l'autre, soient pris tous deux sous le même état physique. En toute rigueur, il conviendrait même que *les quatre corps* qui interviennent fussent tous également, soit solides, soit liquéfiés, soit même *gazeux*.

La dernière condition serait préférable à toute autre, si elle pouvait servir de base aux calculs, attendu que les divers corps liquides ou solides sont plus éloignés d'être comparables entre eux que les corps gazeux ([1]). Mais, dans l'état présent de la science, le calcul des réactions ramenées au même état physique pour tous les corps réagissants n'est possible que dans un nombre de cas assez limité, et surtout pour l'état solide. Je traiterai cette importante question dans un Mémoire spécial ([2]).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 316.
([2]) Voir *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 24.

L'identité d'état physique des corps antagonistes n'est pas la seule condition qui doive être considérée dans les réactions salines; l'eau peut encore intervenir, non-seulement par le travail spécial de désagrégation qu'elle effectue, et qui varie suivant la nature et la proportion du dissolvant employé, mais aussi par les combinaisons définies qu'elle forme, tant avec les acides qu'avec les sels mis en expérience. Ce point mérite unc attention toute particulière.

5. *Hydrates acides et hydrates salins.* — Rien n'est plus facile que de rapporter les réactions aux *hydrates définis et cristallisables.* Par exemple :

$C^4H^2O^8$ en se dissolvant dans 50 fois son poids d'eau absorbe — 2,29
$C^4H^2O^8 + 4HO$ » — 8,49

d'où l'on conclut que l'union de 4HO liquide avec $C^4H^2O^8$ (acide oxalique) solide dégage.............. + 6,20.

Si l'on rapportait la réaction à l'eau solide, la réaction dégagerait seulement $+ 6,20 - 0,715 \times 4 = + 3,34$ [1].

Si donc on fait intervenir dans une réaction théorique l'hydrate d'acide oxalique cristallisé et préexistant, et s'il se forme de l'eau liquide, il faudra diminuer la chaleur, dégagée lors de la disparition de l'acide solide et anhydre, de la valeur — 6,20 pour $C^4H^2O^8$, c'est-à-dire de — 3,10 pour un équivalent, l'acide étant bibasique. Au contraire, dans

---

[1] La chaleur de fusion de la glace étant + 79,2 calories pour 1 gramme, soit $1^{Cal},43$ pour H^2O^2. Le calcul serait plus rigoureux, tous les corps ramenés à zéro; mais les données nécessaires pour l'exécuter complétement, telles que les chaleurs spécifiques des sels anhydres et hydratés, font en général défaut. D'après une relation signalée par Person, la chaleur spécifique d'un sel hydraté est souvent la moyenne des chaleurs spécifiques du sel anhydre et de l'eau d'hydratation supposée *solide*. En admettant cette relation, il faudrait retrancher de la chaleur qui répond à la combinaison de nH^2O^2 liquide avec un sel la valeur $n \times (1,430 - 0,009t)$, t étant la température à laquelle on a mesuré les chaleurs de dissolution, au lieu de la valeur plus simple $n \times 1,430$ retranchée dans le texte.

le cas où l'acide hydraté prend naissance pendant une réaction, la chaleur dégagée par la formation de l'acide déshydraté, $C^4H^4O^8$, sera accrue de $+6,20$, si on la rapporte à l'hydrate $C^4H^4O^8+4HO$.

De même

$C^4H^3NaO^4$ en se dissolvant dans 50 parties d'eau.		$+4,08$
$C^4H^3NaO^4+6HO$	»	$-4,58$

d'où l'on conclut que l'union de $C^4H^3NaO^4$ avec 6HO liquide dégage.......................... $+8,66$
ou, si l'on rapportait la réaction à l'eau solide.. $+4,37$

En conséquence, l'acétate de soude hydraté préexistant, s'il se détruit en donnant naissance à un sel anhydre et à de l'eau liquide, fournira $-8,66$ en moins, par rapport à la réaction calculée pour l'acétate anhydre. Au contraire, si l'acétate de soude hydraté prend naissance, sa formation dégagera $+8,66$ de plus que celle de l'acétate anhydre.

Enfin, si un hydrate acide ou salin est remplacé dans une transformation par un autre acide ou sel hydraté, il faudra faire intervenir seulement la différence des chaleurs d'hydratation des deux corps antagonistes. Par exemple, la transformation de l'acétate de soude hydraté,

$$C^4H^3NaO^4+6HO,$$

par l'acide sulfurique, en sulfate de soude hydraté,

$$SO^4Na+10HO,$$

dégagera : $-8,66+9,05=+0,39$ seulement, en plus de la chaleur dégagée par la réaction calculée entre les corps anhydres.

6. Il est un cas plus délicat, c'est celui des *hydrates définis liquides,* tels que les hydrates d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou azotique, etc. L'existence même de ces hydrates définis, soit à l'état libre, soit à l'état dissous, est mise en évidence par les épreuves tirées des chaleurs

dégagées, des tensions gazeuses, des précipitations salines, etc. ([1]). Mais il n'est pas facile d'évaluer avec précision la chaleur dégagée dans la formation de chacun d'eux, attendu qu'il existe plusieurs hydrates successifs, formés par l'union de l'eau avec un acide donné, les uns étant stables dans les liqueurs, et les autres s'y trouvant à l'état de dissociation partielle. Or la chaleur dégagée lorsqu'on étend d'eau un acide donné comprend la somme des effets dus à la formation de ces composés multiples. Il serait cependant très-utile de pouvoir distinguer ces effets thermiques les uns des autres, parce que les hydrates stables et les hydrates dissociés ne jouent pas le même rôle dans la statique chimique, les premiers réglant surtout les phénomènes, comme il sera dit plus loin. En outre, la chaleur de liquéfaction des hydracides eux-mêmes n'est pas exactement connue.

A défaut de données plus précises, on peut se borner à faire entrer en compte la chaleur totale dégagée par la dissolution et la dilution des hydracides et des oxacides dans une grande quantité d'eau, en faisant remarquer pourtant que ce calcul fournit un nombre trop fort, car il comprend à la fois la formation des hydrates stables et celle des hydrates dissociés. Mais ce nombre, quoique trop fort, suffit néanmoins à la prévision de toutes les réactions dont l'évaluation thermique ne tombe pas au-dessous et ne demeure pas comprise dans les limites, assez resserrées d'ailleurs, qui répondent aux hydrates dissociés. Par exemple, si l'on veut calculer la réaction de l'hydrate chlorhydrique sur l'acétate de soude anhydre, on peut se borner à retrancher de la chaleur calculée pour le gaz chlorhydrique, HCl, la chaleur totale de dissolution de ce gaz, soit + 17,4; ce qui réduira la chaleur dégagée dans la transformation de l'acétate de

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 741 pour les acides, et p. 1111 pour les alcalis.

soude anhydre en chlorure de sodium anhydre (p. 465) à

$$+22,6-17,4=+5,2.$$

Si l'on veut tenir compte simultanément de l'union de l'acide acétique mis en liberté avec l'eau, il faudra ajouter $+0,4$ à cette valeur, ce qui la porte à $+5,6$. Cette valeur, étant positive, ne saurait être qu'augmentée, si on tenait compte de la formation des hydrates chlorhydriques secondaires et dissociés, lesquels abaissent la formation des hydrates stables au-dessous de $+17,4$. Divers faits portent à croire que lenr influence ne saurait surpasser $+3$ à $+4$ Calories.

De même, la réaction de l'hydrate azotique sur l'acétate de soude se calculera en retranchant de la chaleur calculée pour l'acide azotique et l'acide acétique isolés la différence entre les chaleurs de dissolution des deux acides, soit

$$+7,6-0,4=+7,2,$$

ce qui réduit la chaleur dégagée dans la transformation de l'acétate de soude anhydre en azotate de soude sec (p. 464) à $+16,3-7,2=+9,1$. La distinction entre les hydrates azotiques stables et les hydrates dissociés ne pourrait qu'accroître le chiffre $+9,1$, si l'on voulait tenir compte seulement des hydrates stables; et cette conclusion ne saurait guère être modifiée par l'existence des hydrates acétiques, attendu que la formation de ces derniers hydrates, stables ou dissociés, ne dégage pas plus de $+0,4$.

7. *Sels acides et sels doubles.* — Les sels acides et les sels doubles interviennent, au même titre que les hydrates salins et acides, dans les réactions; c'est-à-dire qu'ils interviennent en proportion de la stabilité qu'ils manifestent en présence de l'eau : ce point sera développé plus loin à l'occasion des acides bibasiques (p. 519 et 537). Dès lors, il est utile de dire comment on peut en calculer la chaleur de formation. On y parvient en comparant les chaleurs de

dissolution de l'acide, du sel neutre et du sel acide, et en tenant compte de la chaleur dégagée lorsqu'on mélange la solution de l'acide avec celle du sel neutre.

Soit, par exemple, le bioxalate de soude, C^4HNaO^8 :

1re *marche.*

$C^4H^2O^8$ + eau absorbe....................	—	2,29
Cette dissolution + 2 (NaO, HO étendue), dégage	+	28,64
Séparation de $C^4Na^2O^8$ sec.................	+	4,30
Union de $C^4H^2O^8$ avec $C^4Na^2O^8$............		2x
	+	30,65 + 2x

2e *marche.*

$2C^4H^2O^8$ + eau....	—	4,58
Cette dissolution + 2 (NaO, HO étendue)..	+	27,76
Séparation de $2C^4HNaO^8$ sec.	+	11,20
	+	34,38

d'où l'on tire

$$x = +1,86.$$

C'est la chaleur dégagée dans l'union de

$$\tfrac{1}{2}C^4H^2O^8 + \tfrac{1}{2}C^4Na^2O^8.$$

Soit encore l'acétate acide de soude : $2C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4$; c'est-à-dire le seul acétate acide de soude que j'aie réussi à obtenir anhydre et cristallisé (*voir* p. 528) :

1re *marche.*

{ $C^4H^4O^4$ + eau..........................	+	0,4
{ Cette solution + NaO, HO étendue.........	+	13,3
{ $2C^4H^4O^4$ + eau..........................	+	0,8
{ Mélange avec la solution d'acétate de soude...	+	0,1
Séparation de $2C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4$ sec.........	+	4,67
	+	19,3

2e *marche.*

$C^4H^4O^4$ + eau, puis + NaO, HO étendue......	+	13,7
Séparation de $C^4H^3NaO^4$ sec.	—	4,1
Union de $2C^4H^4O^4$ avec $C^4H^3NaO^4$...........		x
	+	9,6 + x

$$x = +9,7.$$

Les procédés de calcul étant ainsi définis, nous allons les appliquer à une série de réactions, en évaluant la chaleur dégagée pour tous les états possibles des corps, afin de rechercher quels sont ceux qui déterminent les phénomènes.

Deuxième Partie. — ACIDES MONOBASIQUES.

1. Soit le cas le plus simple, celui où l'on oppose deux acides monobasiques et à fonction unique, c'est-à-dire tels que chacun d'eux ne puisse former, en présence de l'eau, qu'un seul composé avec une base alcaline (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIX, 319-324; t. XXVI, p. 433; et t. XXX, p. 433). D'après mes observations, l'acide susceptible de dégager de la chaleur en décomposant le sel neutre antagoniste est celui qui demeure uni à la base. En outre, il s'en empare d'une manière exclusive, ou sensiblement. Tel est le résultat général des expériences faites, soit par la méthode thermique, soit par la méthode des deux dissolvants.

Pour tous les sels alcalins que j'ai examinés, les dégagements de chaleur observés dans l'état de dissolution expriment une transformation qui dégagerait également de la chaleur entre les corps séparés de l'eau, et qui en dégagerait aussi si les réactions avaient lieu entre les hydrates définis des acides ou des sels mis en expérience, en admettant que ces hydrates subsistent au sein des liqueurs.

Cette concordance rend inutile jusqu'à présent toute distinction entre l'état anhydre, l'état hydraté et l'état dissous des sels alcalins des acides monobasiques. Les sels terreux et métalliques, au contraire, donnent lieu à certaines réserves, en ce qui touche leur état d'hydratation dans les dissolutions : je les signalerai.

Voici la liste des réactions que j'ai étudiées et qui comprennent les conditions les plus diverses, comme états phy-

siques et comme forces relatives des acides et des bases mis en présence.

Acides acétique et azotique en présence de la soude ;

Acides acétique et chlorhydrique en présence de la soude et de la potasse ;

Acides formique et chlorhydrique en présence de la potasse, de l'ammoniaque, de la soude, de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cuivre ;

Acide benzoïque et alcalis (potasse, soude, chaux, ammoniaque) en présence des acides chlorhydrique et acétique ;

Acides sulfhydrique et chlorhydrique en présence de la soude et de l'ammoniaque ;

Acides chlorhydrique et phénique en présence de la potasse et de la baryte ;

Acides chlorhydrique et azoteux, en présence de l'ammoniaque ;

Acides hypochloreux et acétique, en présence de la potasse ;

Enfin :

Acide cyanhydrique et acide chlorhydrique en présence de la potasse, de l'ammoniaque et de l'oxyde de mercure, etc., etc.

2. Citons d'abord deux acides monobasiques nettement caractérisés, formant des sels stables en présence de l'eau, tous deux liquides et solubles dans l'eau : tels sont les *acides azotique et acétique, dissous et mis en présence de la soude* à équivalents égaux ; ou bien, ce qui revient au même, chacun de ces acides mis en présence du sel neutre de l'acide antagoniste.

1° *Tous les corps dissous ;* j'ai trouvé :

$$\left.\begin{array}{lll} C^4H^3NaO^4\,(1\text{ éq.}=\overset{\text{lit}}{2}) + AzO^6H\,(1\text{ éq.}=\overset{\text{lit}}{2}).. & \overset{\text{Cal}}{+0{,}45} \\ AzO^6Na\quad(1\text{ éq.}=2) + C^4H^4O^4\,(1\text{ éq.}=2).. & -0{,}06 \end{array}\right\} + 0{,}51 = N - N_1.$$

On voit, d'une part, que l'acide azotique étendu, en

agissant sur la soude dissoute, dégage $+ 0^{Cal},51$ de plus que l'acide acétique; et, d'autre part, que l'acide azotique, en agissant sur l'acétate de soude, dégage $+ 0^{Cal},46$, chiffre presque identique avec le précédent, et qui semble n'en différer que par la petite quantité de chaleur absorbée en raison de la dilution plus grande de l'azotate de soude. L'acide acétique et l'azotate de soude, au contraire, ne donnent pas lieu à des effets thermiques qui soient susceptibles d'être distingués de la simple dilution des liqueurs séparées, laquelle absorberait — 0,09 environ dans les mêmes conditions et à la même température, d'après mes expériences.

Ainsi l'acide azotique étendu déplace entièrement, ou à peu près, l'acide acétique dans les acétates dissous, et ce phénomène est exothermique. Rappelons les calculs relatifs à la même réaction pour les divers états des corps mis en présence (p. 462 et suiv.).

2° *Tous les corps anhydres et séparés :*

$$C^4H^3NaO^4 + AzO^6H = C^4H^4O^4 + AzO^6Na \text{ dégage : } + 16,3.$$

3° *Les deux acides hydratés et les deux sels anhydres :*

$$C^4H^3NaO^4 + (AzO^6H + nHO) = (C^4H^4O^4 + nHO) + AzO^6Na : + 9,1.$$

4° *Les deux acides hydratés, l'azotate de soude anhydre et l'acétate de soude uni avec son eau de cristallisation :*

$$(C^4H^3NaO^4 + 6HO) + (AzO^6H + nHO)$$
$$= [C^4H^4O^4 + (n + 6)HO] + AzO^6Na \text{ dégage : } + 0,4.$$

Quelle que soit la supposition que l'on fasse sur la nature véritable des composés qui existent et qui entrent en conflit au sein des dissolutions, on voit que le déplacement de l'acide acétique par l'acide azotique donne toujours lieu à un dégagement de chaleur.

3. Opposons deux autres acides non moins caractérisés, *l'acide chlorhydrique et l'acide acétique en présence de*

la soude. Le calcul montre que la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétate de soude doit dégager de la chaleur, qu'il s'agisse des corps anhydres, des corps hydratés ou des corps dissous.

1° *Tous les corps dissous :* en présence d'une grande quantité d'eau, l'acide chlorhydrique étendu dégage $+ 0^{Cal},46$ de plus que l'acide acétique en s'unissant avec la soude.

Les expériences qui conduisent à ce chiffre ont été données à la page 461 du présent Mémoire. Elles établissent le déplacement total, ou à peu près, de l'acide acétique dans les dissolutions, résultat confirmé par la méthode des deux dissolvants.

2° *Tous les corps anhydres :*

$$C^4H^3NaO^4 + HCl = C^4H^4O^4 + NaCl.$$

La valeur numérique de la chaleur dégagée change suivant l'état physique des acides mis en conflit.

D'après les calculs de la page 465, le déplacement de $C^4H^4O^4$ *liquide* par HCl *gazeux*, dans l'acétate de soude sec, avec formation de chlorure de sodium sec, dégage $+ 22,6$.

Si $C^4H^4O^4$ était déplacé sous forme *gazeuse*, par HCl *gazeux*, on aurait $+ 16,5$.

Si $C^4H^4O^4$ était *liquide* et HCl *liquéfié*, on aurait environ $+ 15$.

3° *Les deux acides hydratés et les deux sels anhydres* (p. 474) :

$$C^4H^3NaO^4 + (HCl + nHO) = (C^4H^4O^4 + nHO) + NaCl \text{ dégage} : +5,6.$$

4° *Les deux acides hydratés, le chlorure de sodium anhydre et l'acétate de soude uni avec son eau de cristallisation :*

$$(C^4H^3NaO^4 + 6HO) + (HCl + nHO)$$
$$= [C^4H^4O^4 + (n + 6)HO] + NaCl.$$

Il y aurait ici une absorption de chaleur égale à — 4,1 environ. Ce serait donc l'acide acétique qui devrait déplacer l'acide chlorhydrique, si ce mode de calcul était applicable aux dissolutions, tandis que les trois premiers procédés de calcul indiquent le déplacement inverse. Or c'est précisément le déplacement inverse, je veux dire celui de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, qui est établi par les expériences thermiques, aussi bien que par la méthode des deux dissolvants.

Il résulte de là que la chaleur dégagée par la formation de l'hydrate cristallisé d'acétate de soude n'intervient pas pour une proportion sensible, lors du partage de la base entre les deux acides.

C'est là, d'ailleurs, un résultat général, applicable à tous les hydrates des sels alcalins que j'ai examinés : or ces hydrates sont, on le verra, très-nombreux. Je pense qu'il résulte de cette circonstance que l'acétate de soude existe dans les dissolutions en totalité, ou du moins en majeure partie, *à l'état anhydre*.

La conclusion est conforme aux propriétés connues de l'acétate de soude. En effet, l'eau de cristallisation de ce sel est très-faiblement retenue, et elle est éliminée en totalité à froid par l'action du vide sec. Le sel anhydre ainsi obtenu dégage d'ailleurs exactement la même quantité de chaleur que le sel fondu, lorsqu'on le dissout dans le même poids d'eau, d'après mes observations. Dès lors, on conçoit que l'acte de la dissolution, en détruisant l'édifice cristallin qui constitue le sel solide, sépare en même temps l'eau du sel anhydre auquel elle était associée (1).

Ainsi je pense, d'après l'ensemble de mes expériences thermiques sur les déplacements réciproques des acides mis en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 500. Voir aussi *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 976.

présence des bases alcalines, que les sels alcalins [1], l'acétate de soude, en particulier, existent dans leurs dissolutions à l'état anhydre. Cette opinion est corroborée par les expériences des physiciens sur les propriétés physiques des solutions salines. M. Wüllner, en particulier, à la suite de ses études sur la tension de la vapeur d'eau émise par les solutions salines [2], a été conduit de même à admettre que les sels alcalins préexistent à l'état anhydre dans leurs solutions : conclusion confirmée, dans la plupart des cas, par les expériences sur les points de congélation faites par M. de Coppet et M. Rudorff.

D'après l'opinion que je viens de développer, il est facile de comprendre pourquoi l'hydrate d'acétate de soude n'intervient pas d'une manière marquée dans la statique des dissolutions, les réactions ayant lieu entre les combinaisons, telles qu'elles existent au sein des liqueurs.

Cependant les mêmes considérations montrent qu'à la rigueur il peut subsister une certaine quantité de l'hydrate d'acétate de soude dissocié dans les dissolutions simples de ce sel ; mais, en présence de l'acide chlorhydrique, tout l'acétate anhydre étant détruit, l'acétate hydraté le reproduira sans cesse sous l'influence de l'eau, jusqu'à décomposition totale, parce que l'acide acétique ainsi engendré ne peut ni limiter la destruction de l'hydrate d'acétate de soude, ni reproduire aux dépens du chlorure de sodium quelque proportion d'acétate anhydre qui la limite. La seule formation qui puisse tendre à limiter la réaction, en

---

(1) Les sels terreux et métalliques, les chlorures et les azotates en particulier, paraissent au contraire exister souvent à l'état d'hydrates stables, comparables aux hydrates définis des acides forts, dans leurs dissolutions aqueuses ; mais les données physiques propres à définir cette stabilité ne sont pas assez connues pour permettre en général d'aborder le problème.

(2) *Voir* les sources citées dans mon Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 500.

vertu d'une action inverse exothermique exercée sur le chlorure de sodium, est celle de l'acétate acide de soude (p. 475), laquelle dégagerait 8,8 — 5,6 = 3,2, les acides hydratés et les sels anhydres étant opposés (p. 479). Ce sel acide, étant presque entièrement décomposé par l'eau, ne pourrait exercer son influence que proportionnellement à la trace qui subsiste dans les dissolutions.

J'attribue à la réunion de ces circonstances ce fait bien connu, qu'en distillant ensemble le chlorure de sodium et l'acide acétique, on obtient quelques traces d'acide chlorhydrique. C'est l'indice d'un léger partage, dû sans doute en partie à l'intervention des composés accessoires, et en partie aux changements de la température et des conditions de la réaction. Ces changements mettent en opposition des quantités de chaleur fort différentes de celles mesurées à la température ordinaire, et dans un système homogène et liquide, où l'on oppose uniquement le chlorure de sodium et l'acétate anhydre et monobasique.

Je ne veux pas m'étendre davantage sur ces réactions secondaires; je les ai signalées pour compléter l'analyse du phénomène; mais j'en ferai abstraction dans l'étude des autres sels, me bornant aux effets principaux, afin de ne pas compliquer l'interprétation générale des réactions.

4. J'ai également étudié l'action de *l'acide chlorhydrique* sur d'autres *acétates*, celui de *potasse* en particulier; dans ce cas, comme dans le précédent, il y a déplacement total ou sensiblement. Voici le résultat des expériences et des calculs faits pour les corps dissous, les corps anhydres et les corps hydratés (*voir* p. 500).

1° *Tous les corps dissous.*

Le déplacement de $C^4H^4O^4$ par HCl dans l'acétate de potasse dégage + 0,5; dans les conditions de réaction et de concentration définies plus haut pour l'acétate de soude (p. 461).

L'observation prouve en outre que ce dégagement de

chaleur s'observe tout entier, ou à peu près, dans l'action de l'acide chlorhydrique dissous sur l'acétate de potasse étendu, l'action inverse de l'acide acétique sur le chlorure de potassium étendu étant négligeable. Ces chiffres indiquent donc un déplacement complet, ou sensiblement.

Avec une solution quatre fois aussi étendue d'acétate de potasse mis en présence de l'acide chlorhydrique, la chaleur dégagée est un peu plus forte et égale à + 0,8, l'action inverse étant toujours négligeable. Cette circonstance paraît indiquer que la chaleur de neutralisation de l'acide acétique par la potasse diminue un peu avec la dilution. J'ai trouvé les mêmes choses pour l'acétate de soude. La température semble aussi exercer une influence sensible sur la formation thermique des acétates alcalins. Mais je n'insiste pas sur ces petites variations, que j'ai dû signaler, mais dont la discussion est étrangère à la question traitée présentement.

2° *Tous les corps anhydres et séparés.*

Le déplacement de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique dégage, d'après le calcul :

HCl gaz,	$C^4H^4O^4$ solide..........	+ 27,1
HCl gaz,	$C^4H^4O^4$ liquide.........	+ 25,0
HCl gaz,	$C^4H^4O^4$ gaz............	+ 18,9
HCl liquéfié,	$C^4H^4O^4$ liquide, environ..	+ 17,0

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.* D'après le calcul, le déplacement de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique dégage : + 8,0.

Tous ces calculs montrent que le déplacement total de l'acide acétique est exothermique, quel que soit l'état des corps antagonistes.

5. Opposons maintenant l'acide chlorhydrique à d'autres acides monobasiques, afin de généraliser la théorie.

J'ai opéré d'abord sur l'acide formique, lequel est un acide franchement défini et fournit des sels stables, au même titre que l'acide acétique.

I. *Formiate de potasse et acide chlorhydrique.*

1° *Tous les corps dissous.*

$$\left.\begin{array}{l} C^2HKO^4\ (1\ \text{éq.}=6^{\text{lit}})+HCl\ (1\ \text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}79 \\ C^2H^2O^4\ (1\ \text{éq.}=6^{\text{lit}})+KCl\ (1\ \text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}08 \end{array}\right\} N-N_1=+0{,}71$$

L'acide chlorhydrique déplace donc l'acide formique en totalité ou sensiblement, dans les dissolutions étendues du formiate de potasse, et il le déplace avec dégagement de chaleur.

2° *Tous les corps anhydres et séparés* (¹).

Le même déplacement dégage :

HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ cristallisé.......	+ 24,6
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ liquide.........	+ 21,3
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ gaz (²).........	+ 15,7
HCl liquéfié,	$C^2H^2O^4$ liquide, environ..	+ 13,3

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.* Le déplacement de l'acide formique par l'acide chlorhydrique dégage : + 4,0.

Le déplacement est donc exothermique, quel que soit l'état des corps antagonistes.

(¹) J'ai trouvé :

$C^2H^2O^4$ liquide + eau........................	+ 0,08
C^2HKO^4 + eau............................	− 0,93

Voir encore p. 468.

(²) La chaleur latente de l'acide formique = 5,6 d'après les données de MM. Favre et Silbermann.

II. *Formiate de soude et acide chlorhydrique.*

1° *Tous les corps dissous.*

$$\left.\begin{array}{l} C^2HNaO^4(1\text{éq.}=3^{\text{lit}})+HCl\ (1\text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}70 \\ C^2H^2O^4\ (1\text{éq.}=3^{\text{lit}})+NaCl\,(1\text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}00 \end{array}\right\} N-N_1=+0{,}70$$

L'acide chlorhydrique dissous déplace donc l'acide formique en totalité, ou sensiblement, dans les dissolutions de formiate de soude, et il le déplace avec dégagement de chaleur. Ce dégagement subsiste, quel que soit l'état des corps antagonistes, comme le montrent les chiffres suivants.

2° *Tous les corps anhydres et séparés* (1).

HCl gaz.	$C^2H^2O^4$ solide..........	+20,9
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ liquide.........	+18,6
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ gaz............	+13,0
HCl liquéfié,	$C^2H^2O^4$ liquide, environ..	+10,6

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.* Le calcul indique : + 1,3.

III. *Formiate de baryte et acide chlorhydrique.*

1° *Tous les corps dissous.*

$$\left.\begin{array}{l} C^2HBaO^4(1\text{éq.}=4^{\text{lit}})+HCl\ (1\text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}90 \\ C^2H^2O^4\ (1\text{éq.}=4^{\text{lit}})+BaCl\,(1\text{éq.}=2^{\text{lit}}):+0{,}06 \end{array}\right\} N-N_1=+0{,}84$$

Déplacement sensiblement total et exothermique de l'acide formique par l'acide chlorhydrique, en présence de la baryte, de même qu'en présence de la potasse et de la soude.

---

(1) J'ai trouvé :

C^2HNaO^4 + eau.......................... — 0,52

2° *Tous les corps anhydres et séparés* [1].

HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ solide............	+18,4
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ liquide...........	+16,1
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ gaz..............	+10,0
HCl liquéfié,	$C^2H^2O^4$ liquide, environ....	+8,1

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.* — Le déplacement de l'acide formique par l'acide chlorhydrique, dans ces conditions, donnerait lieu à une *absorption* de chaleur, soit : — 1,2.

4° *Les deux acides hydratés, le formiate anhydre, le chlorure hydraté et solide.*

Au contraire, cette réaction :

$$C^2HBaO^4 + (HCl + nHO) = [C^2H^2O^4 + (n-2)HO] + (BaCl + 2HO) \text{ dégage } +2,2.$$

Ces chiffres donnent lieu à une remarque importante. En effet, les prévisions thermiques, fondées sur l'opposition des acides et des sels envisagés comme tous dissous, ou comme tous anhydres, indiquent le déplacement de l'acide formique par l'acide chlorhydrique; ce qui est conforme à l'expérience. Mais l'opposition plus vraisemblable des acides hydratés et de sels anhydres (3°) conduit à un résultat thermique négatif; d'où résulterait une prévision contraire aux précédentes, comme à l'expérience.

Ceci nous oblige à discuter de plus près les réactions thermiques qui concourent dans les décompositions salines. Observons d'abord que la valeur négative — 1,2 disparaîtrait probablement, s'il était possible de distinguer les hydrates chlorhydriques stables des hydrates secondaires et

(1) J'ai trouvé :

C^2HBaO^4 + eau..............................	— 1,22
BaCl + eau..............................	+ 0,82
(BaCl + 2HO) + eau..............................	— 2,61

dissociés, avec lesquels ils coexistent dans les solutions étendues (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 741).

En effet, les hydrates dissociés ne paraissent pas intervenir dans la statique saline, d'après les théories que j'ai développées dans le présent *Recueil* (t. XXIX, p. 102, et t. XXX, p. 146 et 481), c'est-à-dire lorsque l'hydrate stable qu'ils forment en certaine proportion et qui produit la réaction par son excès d'énergie, en disparaissant lui-même, se régénère à mesure aux dépens de l'hydrate secondaire dissocié, sans que la masse croissante de l'eau puisse arrêter complétement la décomposition de l'hydrate secondaire à aucun degré de dilution.

Mais il y a plus : l'intervention d'un autre hydrate stable, parfaitement connu et défini, peut être invoquée ici, et elle suffit pour rétablir la conformité entre le signe thermique de la réaction théorique et la nature de la réaction effective (4°) : je veux parler du chlorure de baryum hydraté, $BaCl + 2HO$. Je pense en effet que tel est l'état du chlorure de baryum dans ses dissolutions, c'est-à-dire qu'il y existe à l'état d'hydrate stable et non dissocié. Cette opinion, fondée sur l'étude thermique de la réaction qui s'opère réellement ici et sur la difficulté avec laquelle le chlorure de baryum peut être déshydraté par la chaleur, est appuyée par les expériences de MM. de Coppet et Rudorff [1] relatives au point de la congélation des dissolutions de chlorure de baryum.

IV. *Formiate de strontiane et acide chlorhydrique.*

1° *Tous les corps dissous.*

D'après mes observations, le déplacement de l'acide formique uni à la strontiane par l'acide chlorhydrique est total ou sensiblement dans les dissolutions, et il donne lieu, dans des liqueurs très-étendues (1 éq. = 10^{lit}), à un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 525.

dégagement de +0,9. La réaction inverse est négligeable dans des liqueurs semblables.

2° *Tous les corps anhydres et séparés* (1).

Le déplacement de l'acide formique par l'acide chlorhydrique est toujours exothermique :

HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ solide..........	+15,3
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ liquide...........	+13,0
HCl gaz,	$C^2H^2O^4$ gaz..............	+ 7,4
HCl liquéfié,	$C^2H^2O^4$ liquide environ....	+ 5,0

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.*

Ici, au contraire, le même déplacement absorberait de la chaleur, soit : — 4,3.

4° *Les deux acides hydratés, les deux sels hydratés et solides* (2) :

$$(C^2HSrO^4 + 2HO) + (HCl + nHO) = (SrCl + 6HO) + (C^2H^2O^4 + n'HO).$$

Cette transformation dégage : + 1,8.

Les chiffres précédents donnent lieu aux mêmes remarques que pour les sels de baryte et à une discussion toute pareille, et qu'il est dès lors inutile de répéter. Je me bornerai à faire observer que les hydrates du chlorure de strontium et du formiate de strontiane sont tous deux des corps fort stables. On sait avec quelle énergie le chlorure de strontium retient son eau de cristallisation; de même,

---

(1) J'ai trouvé :

C^2HSrO^4 + eau..........................	+ 0,31
(C^2HSrO^4 + 2HO) + eau...................	— 2,73
SrCl + eau..............................	+ 5,48
(SrCl + 6HO) + eau......................	— 3,65

(2) Je fais intervenir ici les hydrates salins, tels qu'on peut les obtenir à l'état de liberté : ce sont les seuls pour lesquels le calcul thermique soit praticable; mais il est possible que les liqueurs renferment parfois des composés plus hydratés.

le formiate de strontiane hydraté ne perd pas son eau dans le vide froid et il la retient à l'étuve jusqu'à une température fort élevée, comme je m'en suis assuré. Le fait est d'autant plus frappant que le contraire arrive pour les formiates de potasse et de soude, qui perdent déjà toute leur eau de cristallisation à froid, dans le vide sec. On est donc autorisé à admettre la permanence du formiate de strontiane hydraté et celle du chlorure de strontium hydraté dans leurs dissolutions, c'est-à-dire à admettre la prévision fondée sur les calculs (4°), conformément à ce qui a été dit pour le formiate de baryte.

6. *Les formiates d'ammoniaque, de chaux, de zinc, de cuivre,* ainsi que *l'acétate de cuivre,* mis en présence de *l'acide chlorhydrique,* m'ont conduit à des résultats analogues aux précédents et à une conclusion semblable pour le déplacement des acides dissous ; mais je supprime les détails de ces réactions thermiques pour abréger, et aussi parce que je ne suis pas en mesure de discuter les réactions des corps anhydres, n'ayant pas fait d'expérience sur la chaleur de dissolution des chlorures secs ou hydratés de calcium, de zinc et de cuivre.

7. J'ai également opposé *l'acide benzoïque* aux *acides chlorhydrique* et *acétique,* en présence d'une même base alcaline ; mais la faible solubilité de l'acide benzoïque en détermine, dans tous les cas, la séparation sous forme solide ; ce qui complique les phénomènes et ne permet plus de les comparer aux déplacements réciproques des acides qui demeurent entièrement dissous. Dans cette circonstance, en effet, il suffit que la réaction puisse commencer et se produire, au moins jusqu'à la faible proportion où l'acide benzoïque commence à se précipiter : à partir de ce moment, on ne saurait plus distinguer si l'élimination totale, ou à peu près, de l'acide benzoïque, qui se produit effectivement, est due à ce que l'acide benzoïque est réellement déplacé en totalité *dans la liqueur* par l'acide antagoniste ;

ou bien l'élimination résulte-t-elle d'un certain partage de la base entre les deux acides ? Un semblable partage donnerait lieu, au début, à la mise en liberté d'une certaine portion (qui pourrait être très-faible) de l'acide benzoïque. L'acide, ainsi devenu libre, se sépare par faible solubilité et sort du champ de l'action chimique; ce qui détruit l'équilibre des liqueurs et reproduit la prépondérance de l'acide antagoniste qu'elles renferment. De là résulte la production d'une nouvelle dose d'acide benzoïque, qui se précipite encore, et ainsi de suite, jusqu'à élimination totale ou presque totale. En raison de cette complication, les réactions qui donnent lieu à un acide ou à un sel précipité doivent être discutées séparément. J'y reviendrai. J'ai déjà publié d'ailleurs, dans le présent Recueil, mes expériences thermiques sur les benzoates (t. XXIX, p. 342).

Jusqu'ici j'ai opposé les uns aux autres des acides nettement définis et dont les sels sont stables, ou sensiblement, en présence de l'eau. Il convient maintenant, pour montrer la généralité de la théorie, d'exposer brièvement mes expériences sur les sels des acides faibles : sulfhydrates, phénates, azotites, hypochlorites, borates, cyanures.

8. *Acides sulfhydrique et chlorhydrique en présence des alcalis.* — Rappelons d'abord que les sulfhydrates des sulfures alcalins existent seuls dans les solutions étendues [1] ; ce qui conduit à assimiler l'acide sulfhydrique, représenté par la formule H^2S^2, à un acide monobasique.

1° Oppose-t-on *tous les corps dissous*, c'est-à-dire opère-t-on dans des liqueurs assez étendues pour que la totalité de l'acide sulfhydrique demeure en dissolution, on trouve, d'après mes observations, que l'acide sulfhydrique ne dégage pas de chaleur avec les chlorures alcalins ; tandis que

---

[1] *Voir* ce Recueil, t. XXIX, p. 508.

l'acide chlorhydrique, agissant sur un sulfhydrate de sulfure :

$NaHS^2$ dissous	$+$ HCl dissous,	dégage	$+6,0$
AzH^3, H^2S^2 dissous	$+$ HCl dissous,	dégage	$+6,2$

Ces chiffres, précisément égaux à la différence des chaleurs de neutralisation, établissent le déplacement total de l'acide sulfhydrique par l'acide chlorhydrique étendu.

2° *Tous les corps anhydres et séparés.* — J'ai fait une étude spéciale du bisulfhydrate d'ammoniaque : AzH^3, H^2S^2, à ce point de vue. Après l'avoir préparé par la synthèse, au moyen des deux gaz secs conduits ensemble dans un mélange réfrigérant, et après en avoir vérifié la composition exacte par une analyse complète, j'ai opéré diverses réactions sur ce corps; notamment j'en ai déterminé la chaleur de dissolution, soit, pour AzH^3, H^2S^2.. $-3,25$

Cela posé, on trouve par le calcul de la réaction (¹) :

$$AzH^3, H^2S^2 + HCl = AzH^3, HCl + H^2S^2$$

HCl gaz, H^2S^2 gaz, les deux sels solides } $+19,3$

La réaction demeure exothermique; il est remarquable d'ailleurs qu'elle ne dégage guère plus de chaleur que la décomposition d'un acétate alcalin sec par le gaz chlorhydrique, avec formation d'acide acétique gazeux (p. 466).

9. *Acides phénique et chlorhydrique, en présence de la potasse et de la baryte.* — J'ai opéré seulement sur les corps dissous (*voir* ce Recueil, t. XXIX, p. 308). J'ai trouvé que l'acide chlorhydrique déplace l'acide phénique, en dégageant :

Avec le phénate de potasse.......	$+6,3$
Avec le phénate de baryte........	$+6,35$

Inversement, la réaction thermique du phénol dissous

(¹) En admettant pour la chaleur de dissolution de H^2S^2 le chiffre $+4,7$ donné par M. Thomsen.

sur les chlorures de potassium et de baryum est négligeable. Il y a donc déplacement total.

Je suis arrivé au même résultat pour l'*acide azoteux* opposé à l'acide chlorhydrique, et pour l'*acide hypochloreux* opposé à l'acide acétique; mais je supprime ces expériences pour abréger.

10. *Acides borique et chlorhydrique.* J'ai trouvé :

BO^3Na (1 éq. = 6^{lit}) + HCl (1 éq. = 4^{lit})....... + 2,13

BO^6 (1 éq. = 4^{lit}) + NaCl (1 éq. = 6^{lit})........ + 0,08

$$K_1 - K = 2,13 - 0,08 = +2,05 = N - N_1.$$

Les expériences directes faites avec la soude et les acides borique et chlorhydrique, pour ce degré de concentration, ont donné d'autre part :

$$N - N_1 = 13,7 - 11,6 = +2,1.$$

Il y a donc déplacement total de l'acide borique par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique fournit des résultats semblables.

Ainsi toutes ces expériences concourent à confirmer une opinion reçue d'ailleurs parmi les chimistes, à savoir, que les acides forts déplacent entièrement les acides faibles dans leurs combinaisons avec les alcalis. Si je les ai exposées ici, c'est pour montrer de nouveau la conformité des résultats obtenus par la méthode thermique avec la pratique courante du laboratoire. C'est aussi pour mettre en relief le résultat de mes expériences sur les cyanures et l'acide chlorhydrique, lesquelles sont des plus importantes pour la théorie, parce que l'action chimique se renverse avec le signe thermique de la transformation.

11. *Acides chlorhydrique et cyanhydrique en présence des bases.* — Potasse, ammoniaque, oxyde de mercure.

I. *Acide chlorhydrique et cyanure de potassium.*

1° *Tous les corps dissous.*

D'après mes expériences, l'acide cyanhydrique, uni à la

potasse, en est séparé complétement par l'acide chlorhydrique, dans les dissolutions. Ce déplacement donne lieu dans les liqueurs étendues à un dégagement de chaleur considérable, soit : + 10,7. L'action inverse est négligeable.

2° *Tous les corps anhydres et séparés.*

$$KCy + HCl = KCl + HCy.$$

D'après les données de mes expériences [1], le déplacement de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique :

HCl gaz,	HCy liquide.........	+29,0
HCl gaz,	HCy gaz............	+23,3
HCl liquéfié,	HCy liquide, environ.	+21,0.

La réaction est donc exothermique dans tous les cas.

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.* Le déplacement de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique dégage : +12,0.

Le chlorure de potassium étant anhydre, comme le cyanure, il n'y a pas à discuter les hydrates salins.

On voit que la métamorphose du cyanure de potassium en chlorure par l'acide chlorhydrique doit avoir lieu avec un grand dégagement de chaleur, quel que soit l'état des corps, prévision qui est conforme à l'expérience.

II. *Acide chlorhydrique et cyanhydrate d'ammoniaque.*

1° *Tous les corps dissous.*

Le déplacement de l'acide cyanhydrique uni à l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique dans les solutions étendues est total, et il donne lieu à un dégagement de $+ 11^{Cal},1$, d'après mes expériences. L'action inverse est nulle ou sensiblement.

---

(1) J'ai trouvé :

HCy liquide + eau........................	+ 0,40
HCy gaz + eau............................	+ 6,10
KCy + eau................................	− 2,86
KCl + eau................................	− 4,19

2° *Tous les corps anhydres et séparés.*

D'après les données de mes expériences, la même réaction doit donner lieu à un dégagement de chaleur dans tous les cas [1] :

HCl gaz,	HCy liquide...	+ 27,7
HCl gaz,	HCy gaz......	+ 22,0
HCl liquéfié,	HCy liquide...	+ 19,7.

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.*

Le calcul donne pour un déplacement total : + 10,7.

Le cyanhydrate et le chlorhydrate d'ammoniaque étant anhydres, il n'y a pas d'autres cas à discuter. Dans tous les cas, la métamorphose doit donc avoir lieu et a lieu en effet avec un grand dégagement de chaleur.

III. *Acide chlorhydrique, acide cyanhydrique et oxyde de mercure.*

1° *Tous les corps dissous.*

$$\left.\begin{array}{l} \text{HCy (1 éq.} = 16^{\text{lit}}) + \text{HCl (1 éq.} = 4^{\text{lit}}): +0,0 \\ \text{HgCl (1 éq.} = 16^{\text{lit}}) + \text{HCy (1 éq.} = 4^{\text{lit}}): +5,9 \end{array}\right\} N - N_1 = +5,9$$

L'expérience directe a donné, d'ailleurs :

HCl étendu + HgO précipité = HgCl dissous...	+ 9,46
HCy étendu + HgO précipité = HgCy dissous...	+ 15,48

C'est-à-dire que $N - N_1 = 6,0$, valeur concordante avec celle qui résulte de l'épreuve par double décomposition. Cette chaleur étant dégagée tout entière dans la réaction de l'acide cyanhydrique sur le chlorure de mercure, il en résulte la preuve que cet acide déplace complétement l'acide chlorhydrique uni à l'oxyde de mercure dans les dissolutions. Les affinités des deux acides dissous

---

[1] J'ai trouvé :

AzH^3, HCy + eau..........................	− 4,36
AzH^3, HCl + eau..........................	− 4,00

seront donc inverses vis-à-vis des alcalis et vis-à-vis de l'oxyde de mercure, l'acide cyanhydrique déplaçant l'acide chlorhydrique, dans ce dernier cas, bien qu'il soit réputé un acide beaucoup plus faible.

2° *Tous les corps anhydres.*

$$HgCl + HCy = HgCy + HCl.$$

D'après les données de mes expériences [1] :

HCl gaz,	HCy liquide...	— 11,0
HCl gaz,	HCy gaz......	— 5,3
HCl liquéfié,	HCy liquide...	— 3,0

Ici l'acide chlorhydrique doit déplacer l'acide cyanhydrique, ce qui est conforme à l'expérience : je vais revenir sur cette réaction des corps anhydres.

3° *Les deux acides hydratés, les deux sels anhydres.*

Le calcul indique pour le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide cyanhydrique : + 6,0.

Les sels n'étant pas connus sous la forme d'hydrates définis, il n'y a pas lieu de pousser plus loin le calcul.

La signification de ces chiffres n'est pas douteuse ; la réaction opérée entre les corps dissous et dont l'existence est établie par l'expérience thermique répond à un dégagement de chaleur. Elle y répond aussi, si l'on fait intervenir les hydrates des acides, et spécialement l'hydrate stable que forme l'acide chlorhydrique.

Au contraire, la transformation des corps anhydres, rapportés au même état, soit gazeux, soit liquide, absorberait de la chaleur. En d'autres termes, la réaction inverse doit exister entre les corps anhydres. C'est, en effet, ce que l'expérience confirme : le gaz chlorhydrique déplace immédiatement et à froid le gaz cyanhydrique, lorsqu'on le

---

(1) J'ai trouvé :

HgCy + eau...........	— 1,50
HgCl + eau...........	— 1,52

fait agir sur le cyanure de mercure. J'ai signalé ce procédé pour préparer le dernier gaz sur la cuve à mercure. C'est d'ailleurs la même réaction qui intervient dans la préparation ordinaire de l'acide cyanhydrique, la décomposition du cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré étant due à la réaction de l'acide chlorhydrique anhydre, qui coexiste dans les liqueurs avec l'hydrate défini, ou qui prend naissance sous l'influence de la chaleur. En effet, cet hydracide anhydre possède en plus l'énergie perdue dans la formation de l'hydrate défini, laquelle est suffisante pour renverser la réaction ([1]). Ce point sera discuté ailleurs avec plus de détail.

Il résulte de ces faits et de ces développements que les réactions opérées dans les dissolutions, spécialement le partage d'une base entre deux acides monobasiques, peuvent être prévues d'après le signe thermique des phénomènes calculés *a priori*. Il suffit d'évaluer la chaleur dégagée en l'absence de l'eau, tous les corps correspondants étant amenés au même état physique, et de tenir compte des combinaisons définies et stables que chacun des corps réagissants, acides et sels, peut contracter ensuite avec l'eau séparément. Ceci posé, l'observation tend à établir que :

1° La somme thermique et positive des effets évalués en l'absence de l'eau règle la réaction des corps anhydres, aussi bien que la réaction des mêmes corps dissous, toutes les fois qu'ils subsistent à l'état anhydre dans les dissolutions.

2° La somme thermique et positive des effets rapportés aux hydrates définis que forment les acides et les sels règle

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 743, et t. LXXVII, p. 308 et 390.

la réaction des corps dissous, toutes les fois que ces hydrates sont stables et subsistent dans les dissolutions, sans éprouver de dissociation (monohydrates des acides ou des alcalis, sels terreux, etc.).

3° Dans le cas où les hydrates sont dissociés, tels que les hydrates des sels alcalins, ou les hydrates secondaires de l'acide chlorhydrique, on ne doit pas en tenir compte dans le calcul, ni dans la prévision des phénomènes, toutes les fois que la réaction des corps anhydres ou des hydrates stables sera telle que la portion de ces corps éliminée dans une transformation exothermique soit susceptible d'être régénérée *indéfiniment* au sein de la liqueur, par le fait même de la dissociation : or cette circonstance se présente presque toujours dans le cas des acides monobasiques.

Cependant il est un point de théorie qui demeure incertain. En effet, les expériences et les chiffres exposés dans cette première Partie ne décident pas la question de savoir si, pour prévoir les phénomènes, il faut se borner à mesurer la chaleur dégagée lorsque l'on fait réagir les corps dissous à l'avance (premier mode de calcul); ou bien s'il convient de calculer la chaleur dégagée en opposant les acides hydratés et les sels anhydres (ou leurs hydrates stables) en l'absence du dissolvant proprement dit (troisième ou quatrième mode de calcul). Dans presque toutes les observations que j'ai exposées jusqu'ici, ces divers modes de calculs s'accordent pour faire prévoir les mêmes réactions. En d'autres termes, le fait de la dissolution, indépendamment de toute combinaison définie proprement dite, doit-il ou non entrer en ligne de compte dans la statique chimique ?

C'est là une question capitale, qui n'est pas résolue par les faits contenus dans la deuxième Partie, et qui sera surtout éclaircie par l'étude des acides bibasiques, laquelle tend à faire préférer le dernier calcul.

Examinons donc maintenant les réactions produites par les acides polybasiques. Ici les effets sont plus compliqués, parce que ces acides forment avec une même base plusieurs combinaisons, lesquelles subsistent en présence de l'eau, tout en éprouvant parfois une décomposition partielle. J'ai établi l'existence de ces combinaisons multiples dans les dissolutions, ainsi que leur destruction progressive, par mes expériences sur les sels acides, tels que les bisulfates, les *bioxalates*, etc. (*voir* ce Recueil, t. XXX, p. 433); je l'ai établie également pour certains sels basiques, tels que les salicylates bibasiques et les sels des acides à fonctions complexes (*voir* ce Recueil, t. XXIX, p. 319).

Troisième Partie. — ACIDES MONOBASIQUES OPPOSÉS AUX ACIDES BIBASIQUES. — DÉPLACEMENT TOTAL.

1. Je vais exposer les effets obtenus en mettant en conflit un acide bibasique et un acide monobasique vis-à-vis d'une même base alcaline. Ces effets sont très-divers :

1° Tantôt l'acide bibasique est déplacé d'une manière équivalente par l'acide monobasique (acide azotique et carbonates), ce déplacement donnant lieu dans les dissolutions à un dégagement de chaleur;

2° Tantôt c'est l'acide bibasique qui déplace entièrement l'acide monobasique, avec dégagement de chaleur (acide sulfurique et acétates), ou avec *absorption* de chaleur (acide tartrique et acétates), dans les dissolutions;

3° Tantôt enfin il y a partage de la base entre les deux acides, partage variable avec les proportions relatives des corps mis en présence dans les dissolutions, et qui peut donner lieu, soit à un dégagement, soit à une *absorption* de chaleur, suivant les circonstances (acide chlorhydrique ou azotique et sulfates ou oxalates).

Tous ces phénomènes, en apparence contradictoires, peuvent être expliqués par la formation des sels acides et par

leur degré de stabilité, à l'état anhydre ou dissous, en faisant intervenir le dégagement de chaleur qui accompagne cette formation lorsqu'elle a lieu en l'absence de l'eau.

2. *Carbonates et acides divers.* — Je traiterai d'abord des carbonates, en envisageant l'acide carbonique comme bibasique, parce qu'il forme deux espèces de sels : les carbonates ordinaires, $C^2O^4 2MO$, et les bicarbonates, $C^2O^4, MOHO$. Cette constitution n'est pas rigoureusement exacte, l'acide carbonique étant plutôt un acide à fonction mixte, un acide-alcool. Mais une telle réserve ne change rien à l'exposition des faits que je vais présenter, ni à leur discussion, laquelle repose sur l'existence de deux combinaisons définies entre l'acide carbonique et une même base alcaline.

1° *Tous les corps dissous.*

J'ai montré dans un autre Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 472) que les carbonates dissous, en présence d'une quantité d'eau capable de dissoudre la totalité de l'acide carbonique, sont décomposés complétement et avec chaleur par les acides azotique, acétique, sulfurique, tartrique étendus. En effet,

			Expérience.	Théorie.
CO^3Na (1 éq. $= 13^{lit}$)	$+ AzO^6H$	(1 éq. $= 2^{lit}$) dégage	$+3,41$	$+3,47$
»	$+ C^4H^4O^4$	»	$+3,14$	$+3,1$
»	$+ SO^4H$	»	$+5,52$	$+5,62$
»	$+ \frac{1}{2}C^8H^6O^{12}$	»	$+1,61$	$+1,7$

Les chiffres de la dernière colonne sont calculés dans l'hypothèse d'un déplacement total, qui se trouve ainsi démontrée ; car toute décomposition incomplète tendrait à réduire proportionnellement les quantités de chaleur dégagées. Il n'y a donc point formation de bicarbonate. Comme vérification, j'ai constaté que la dissolution d'acide carbonique, mélangée avec un azotate, un acétate, un sulfate, un tartrate alcalin, convenablement étendu, ne produit pas d'effet thermique propre qui soit appréciable.

Les réactions des acides étendus sur les carbonates dis-

sous sont donc les mêmes qu'en l'absence de l'eau, ce qui est conforme à l'expérience de chaque jour.

Examinons maintenant la chaleur mise en jeu, tant par les corps anhydres que par leurs hydrates définis. Le calcul repose sur les nombres suivants, que j'ai mesurés moi-même [1] :

CO^2 + eau (dissolution)	+ 2,8	....	+ 2,8
CO^2 dissous + NaO dissous	+10,25	CO^2 dissous + KO dissoute	+10,1
$2CO^2$ dissous + NaO dissous	+11,1	$2CO^2$ dissous + KO dissoute	+11,0
Dissolution de CO^3Na	+ 2,77	Dissolution de CO^3K	+ 3,27
Dissolution de $CO^3Na,10HO$	− 7,41	Dissolution de $CO^3K,1\frac{1}{2}HO$	− 0,12
Dissolution de C^2O^6NaH	− 4,27	Dissolution de C^2O^6KH	− 5,32
AzO^6H + eau (Hess, Thomsen)	+ 7,6	....	+ 7,6
Union + NaO diss. (1 éq. = 2 lit)	+13,72	Union + KO dissoute	+13,83
Dissolution de AzO^6Na	− 4,66	Dissolution de AzO^6K	− 8,29
HCl + eau (dissolution)	+17,43	....	+17,43
Union + NaO dissous	+13,69	Union + KO dissoute	+13,59
Dissolution NaCl	− 1,08	Dissolution de KCl	− 4,19
$C^4H^4O^4$ + eau	+ 0,39	....	
Union + NaO dissous	+13,30	Union + KO dissoute	+13,30
Dissolution de $C^4H^3NaO^4$	+ 4,08	Dissolution de $C^4H^3KO^4$	+ 3,27
Dissolution de $C^4H^3NaO^4,6HO$	− 4,58	....	
SO^4H + eau	+ 8,46	....	+ 8,46
SO^4H dissous + NaO dissous	+15,87	SO^4H dissous + KO dissoute	+15,71
SO^4H dissous + SO^4Na dissous	− 1,05	SO^4H dissous + SO^4K dissous	− 1,04
Dissolution de SO^4Na	+ 0,38	Dissolution de SO^4K	− 3,02
Dissolution de $SO^4Na,10HO$	− 9,05		
Dissolution de S^2O^8NaH	− 0,76	Dissolution de S^2O^8KH	− 3,23
$C^4H^2O^8$ + eau	− 2,29	$C^8H^6O^{12}$ + eau	− 3,45
$C^4H^2O^8,4HO$ + eau	− 8,49	$C^8H^6O^{12}$ dissous + 2NaO diss	+25,88
$C^4H^2O^8$ diss. + 2 NaO diss	+28,64	+ NaO diss	+12,95
+ NaO dissous	+13,88	$C^8H^4Na^2O^{12}$ + eau	− 1,12
Dissolution de $C^4Na^2O^8$	− 4,30	$C^8H^4Na^2O^{12},4HO$ + eau	− 5,88
Diss. de C^4HNaO^8(1 + 200 eau)	− 5,60	$C^8H^5NaO^{12}$(1 + 125 p. eau)	− 5,66
Dissolution de $C^4HNaO^8,2HO$	− 9,50	$C^8H^5NaO^{12},2HO$(1 + 100 p. eau)	− 8,54

(1) Les sels ont été dissous en général dans 50 parties d'eau. L'union des acides et des bases se rapporte à 1 équivalent d'acide ou à 1 équivalent de base dissous, chacun séparément, dans 2 litres de liqueur.

2° *Tous les corps séparés de l'eau.*

Soient donc l'acide azotique concentré et les deux carbonates de soude secs, en l'absence de l'eau ([1]),

$$AzO^6H + CO^3Na = AzO^6Na + CO^2 + HO \text{ dégage} \ldots\ldots + 15,7$$
$$AzO^6H + C^2O^6NaH = AzO^6Na + C^2O^4 + H^2O^2 \text{ dégage.} + 4,9$$

Le même acide dégage, avec les deux carbonates de potasse, + 19,7 et + 7,4.

3° *Acides hydratés et sels anhydres.*

Soient encore l'acide azotique hydraté, l'acide carbonique dissous, l'azotate et les carbonates de soude anhydres; la transformation dégagera avec le premier carbonate : + 10,9.

Avec le bicarbonate de soude : + 2,9.

Avec les acides hydratés ou dissous et les deux carbonates de potasse anhydres, on aura : + 14,9 et + 5,4, respectivement.

Toutes ces réactions sont à la fois totales et exothermiques, quel que soit l'état des corps réagissants.

4° *Acides et sels hydratés.*

Enfin il en serait de même si l'on faisait intervenir les hydrates cristallisés des carbonates alcalins. Avec

$$CO^3K + 1\tfrac{1}{2}HO,$$

on aurait (acides hydratés) : + 11,5. Avec

$$CO^3Na + 10HO,$$

on aurait : + 0,7.

Mais ce mode de calcul ne me paraît pas conforme à la constitution réelle des sels dissous, parce que les hydrates des sels alcalins où n'existent pas, ou sont dissociés dans leurs dissolutions; dès lors, ils interviennent comme sels

---

([1]) On écarte l'action secondaire et consécutive que l'eau produite dans la réaction doit exercer sur l'azotate de soude.

anhydres, ou tout au plus le carbonate de soude comme renfermant moins de 10HO (*voir* p. 481, 487, 497).

3. Quoi qu'il en soit, les prévisions qui résultent de ces chiffres sont les mêmes, dans toutes les hypothèses. En particulier, le dégagement de chaleur produit en l'absence de l'eau est caractéristique, et il l'est d'autant plus que les chiffres ci-dessus sont inférieurs aux évaluations d'une théorie rigoureuse dans une forte proportion, en raison de deux actions consécutives, qu'il convient de discuter avec soin, savoir :

1° Le changement d'état physique de l'acide carbonique, déplacé sous la forme gazeuse, qui n'est pas comparable à la forme liquide de l'acide azotique ; ce changement d'état n'existe plus dans le troisième mode de calcul (acides hydratés ou dissous);

2° Le changement de constitution chimique du même acide carbonique, lequel est un anhydride, tandis que l'acide azotique est normal ou monohydraté, AzO^6H. Ce changement de constitution chimique existe d'ailleurs dans les calculs précédents, quels qu'en soient les points de départ.

Cherchons comment on pourrait tenir compte des changements d'états physique et chimique qui viennent d'être signalés.

Le changement physique donne lieu à une absorption de chaleur, que l'on peut évaluer par approximation : en admettant que la liquéfaction dégage autant de chaleur que la dissolution, soit + 5,6 pour C^2O^4 environ. Cette valeur doit être ajoutée aux chiffres donnés ci-dessus pour la décomposition des carbonates anhydres, si l'on veut la rapporter à l'acide carbonique liquéfié.

Quant au changement de constitution chimique, il a pour résultat de substituer deux opérations à une seule, dans la comparaison des effets thermiques dus à l'union d'une même base, potasse ou soude, soit avec l'acide carbo-

nique, soit avec l'acide azotique. L'une de ces opérations amènerait l'anhydride liquéfié au type salin (acide hydraté), tandis que la seconde opération représente la substitution normale de la base à l'eau :

$$\begin{cases} C^2O^4 \text{(liquéfié)} + H^2O^2 = C^2O^6H^2 \quad \text{dégage } 2n, \\ C^2O^6H^2 + 2(KO, HO) = C^2O^6K^2 + H^2O^2. \end{cases}$$

La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide azotique sur les deux carbonates de soude anhydres, chaleur qui détermine ladite réaction, serait donc en réalité égale à

$$15,7 + 2,8 + n$$

pour le carbonate proprement dit et à

$$4,9 + 5,6 + 2n$$

pour le bicarbonate.

Elle aurait, dis-je, ces valeurs, s'il pouvait se former un hydrate carbonique défini, par suite de la substitution équivalente d'un acide à l'autre, sous des états chimiques comparables.

4. Avant de discuter le rôle que peut jouer cette réaction virtuelle, je vais essayer d'évaluer la grandeur et le signe de la quantité qui y intervient; et cela, à l'aide d'une hypothèse fondée sur les analogies les plus probables. D'après les études de Chimie organique ([1]), l'acide carbonique doit être regardé comme un acide à fonction mixte, un acide-alcool, comparable à l'acide lactique, dont il constituerait, sous forme d'hydrate normal, le premier homologue :

$C^6H^6O^6$	acide lactique,
$C^4H^4O^6$	acide glycollique,
$C^2H^2O^6$	acide carbonique normal.

Cet hydrate normal n'existe pas; mais les carbonates en

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 489.

réalisent le type. Les bicarbonates, en particulier, représentent les sels normaux qui correspondent aux lactates ordinaires :

$C^6H^5NaO^6$.......... lactate de soude,
$C^2H\ NaO^6$.......... bicarbonate de soude.

Cette opinion se trouve confirmée dans une certaine mesure par les expériences thermiques, d'après lesquelles les bicarbonates dissous, le bicarbonate d'ammoniaque, en particulier, sont plus stables que les carbonates ordinaires, c'est-à-dire résistent mieux à l'action décomposante de la dilution ([1]).

Cela étant admis, nous savons, d'autre part, que les acides monobasiques proprement dits, dissous dans une grande quantité d'eau, dégagent tous la même quantité de chaleur, ou des quantités très-peu différentes, lorsqu'ils s'unissent, à équivalents égaux, avec une même base alcaline. Cette quantité demeure comprise entre 13,0 et 13,8 pour les acides les plus divers : azotique, chlorhydrique, formique, acétique, butyrique, picrique, etc., etc. L'acide lactique, en particulier, d'après mes expériences ([2]),

$C^6H^6O^6$ étendu + NaO étendu dégage : + 13,4.

Si l'acide carbonique normal, $C^2H^2O^6$, pouvait être isolé, on ne saurait guère douter que telle serait à peu près la quantité de chaleur qu'il dégagerait, en s'unissant avec un équivalent d'alcali pour former un bicarbonate. Or j'ai trouvé que l'anhydride carbonique dissous, en formant le bicarbonate de soude

C^2O^4 dissous + NaO dissous = C^2HNaO^6 dissous,

dégage + 11,1 ; d'où il résulte que la transformation de

([1]) *Voir* le Mémoire cité plus haut, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 491, 478 et 480.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 325.

l'anhydride carbonique dissous en hydrate carbonique normal

$$C^2O^4 \text{ (dissous)} + H^2O^2 = C^2H^2O^6,$$

si elle était possible, devrait mettre en jeu

$$+ 11,1 - 13,4 = - 2,3.$$

C'est la quantité exprimée plus haut par $2n$.

En d'autres termes, l'union de l'anhydride carbonique avec l'eau devrait *absorber* de la chaleur, contrairement à ce qui arrive dans la plupart des cas analogues, tels que l'union de l'anhydride sulfurique, S^2O^6, avec l'eau, H^2O^2, et toute autre combinaison du même ordre. C'est sans doute en raison de cette absorption de chaleur que l'hydrate carbonique n'a pu être isolé jusqu'à présent et n'existe même probablement pas. Dans tous les cas, un tel corps ne saurait prendre naissance que dans une réaction accomplie avec un dégagement de chaleur capable de fournir le travail qui serait consommé par l'union chimique de l'eau avec l'acide carbonique.

C'est pourquoi l'hydrate carbonique ne saurait concourir, à mon avis, et même, si ce composé existait réellement, dans la prévision générale des réactions directes qui s'opèrent entre les acides et les carbonates : la formation réelle de l'anhydride dissous répondant dans tous les cas à un dégagement de chaleur plus considérable que la formation virtuelle de l'hydrate. Il est donc inutile de tenir compte, dans ce cas, de la quantité n.

Au contraire, il serait concevable que cette formation virtuelle intervînt dans les réactions inverses, pour rendre impossible, dans certains cas, la réversibilité des phénomènes, la reconstitution d'un carbonate exigeant que l'on passât d'abord par le type de l'acide normal avant de former le sel proprement dit; c'est-à-dire qu'elle exige deux opérations successives, dont la première absorbe de

la chaleur et par conséquent ne s'accomplit pas d'elle-même, sans le concours d'une énergie étrangère. Mais je ne veux pas discuter ce point plus longuement ici.

5. Venons à l'acide sulfurique concentré. Quoique cet acide soit bibasique, nous discuterons dès à présent la réaction qu'il exerce sur les carbonates, afin de ne pas scinder l'étude thermique de ces derniers sels.

1° Mettons-le en présence des deux carbonates de soude anhydres :

$SO^4H + CO^3Na = SO^4Na + CO^2 + HO$ dégage : $+13,8$
$SO^4H + C^2O^6NaH = SO^4Na + C^2O^4 + H^2O^2$ dégage : $+3,0$

Les deux réactions sont donc exothermiques.

Au contraire, la réaction du bisulfate de soude anhydre sur le bicarbonate de soude anhydre, qu'il convient également de discuter comme terme intermédiaire de la réaction définitive :

$S^2O^8NaH + C^2O^6NaH = 2SO^4Na + C^2O^4 + H^2O^2$ absorbe $-5,6$

Mais ces calculs doivent être rectifiés, attendu qu'ils ne portent pas sur les corps pris dans des états physiques comparables, à cause de l'état gazeux de l'acide carbonique. En supposant cet acide liquéfié :

$SO^4H + CO^3Na$ dégage en réalité $+13,8 + 2,8$,

soit $+16,6$ environ.

$SO^4H + C^2O^6NaH$ dégage en réalité $+3,0 + 5,6$,

soit $+8,6$ environ.

Enfin $S^2O^6NaH + C^2O^6NaH$, changé en sulfate neutre, répond à un dégagement sensiblement nul; c'est-à-dire qu'il pourrait se former à la fois du sulfate neutre, de l'acide carbonique liquide, du bisulfate et du bicarbonate. Mais ce serait là un état instable du système, l'acide carbonique se séparant à mesure sous forme gazeuse et sor-

tant du champ de l'action chimique; ce qui permet à la réaction qui détruit le bicarbonate de se reproduire jusqu'à épuisement.

2° Opposons encore les acides hydratés, c'est-à-dire dissous, et les sels anhydres :

SO^4H hydraté + CO^3Na... dégage + 8,1
SO^4H hydraté + C^2O^6NaH. dégage + 0,1

Il y a dégagement de chaleur dans les deux cas, bien qu'il soit très-faible pour le bicarbonate. L'évaluation précédente est trop faible d'ailleurs, parce qu'on a réuni et confondu dans ce calcul (faute de pouvoir les distinguer) les hydrates sulfuriques stables et les hydrates dissociés, qui résultent de l'union ultérieure des premiers avec un excès d'eau (*voir* p. 472). En écartant les derniers, l'excès thermique deviendrait plus marqué ; la constitution spéciale du bicarbonate de soude donne lieu, d'ailleurs, à certaines remarques, sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure, et qui tendent à en réduire les réactions à celles du carbonate ordinaire.

3° Si l'on supposait l'existence des hydrates salins dans les liqueurs, il y aurait toujours dégagement de chaleur dans le cas du carbonate ordinaire :

SO^4H hydraté + CO^3Na, 10HO formant SO^4Na, 10HO
+ CO^2 dissous, dégage + 8,3.

Avec le bicarbonate, on aurait au contraire une absorption —7,3. Comme la réaction a lieu cependant, on peut en conclure que l'intervention des sels hydratés dans la prévision du phénomène n'est pas admissible : c'est, en effet, ce que j'ai déjà montré dans plus d'une réaction (*voir* p. 481, 487, 497), en expliquant pourquoi il doit en être ainsi.

Ces résultats continuent donc à confirmer le principe que nous avons été conduit à admettre, à savoir que les

réactions entre les corps dissous sont toujours déterminées par un phénomène initial exothermique, quelles que soient les complications consécutives. Poursuivons la discussion sur d'autres exemples.

6. Soit l'acide acétique concentré, agissant sur le carbonate de soude anhydre :

$$C^4H^4O^4 + CO^3Na = C^4H^3NaO^4 + CO^2 + HO \text{ absorberait } -0{,}5$$

Mais cette absorption est attribuable au changement d'état; elle se change en un dégagement de + 2,3 environ, en rapportant la réaction à l'acide carbonique liquéfié.

Pour le bicarbonate de soude, la réaction des corps anhydres :

$$C^4H^4O^4 + C^2O^6NaH = C^4H^3NaO^4 + C^2O^4 + H^2O^2 : -11{,}3$$

L'expérience montre en effet que la réaction entre les corps séparés de l'eau a lieu avec une grande absorption de chaleur.

Le chiffre précédent surpasse même en valeur absolue, de — 5,7 environ, le chiffre attribuable à la vaporisation de l'acide carbonique.

Il serait compensé dans l'état de dissolution, s'il était permis de faire intervenir la formation de l'acétate de soude cristallisé, laquelle dégage + 8,7, quantité capable de compenser, et au delà, la valeur — 5,3. Mais cette manière de calculer n'est pas conforme aux autres réactions, qui nous ont conduits à écarter l'intervention des hydrates des sels alcalins (*voir* p. 481, 487). Avant de proposer une explication, signalons encore une autre réaction qui soulève la même difficulté.

7. L'acide tartrique sec, agissant sur les carbonates de soude anhydres :

$$C^8H^6O^{12} + 2CO^3Na = C^8H^4Na^2O^{12} + C^2O^4 + H^2O^2 : +3{,}1$$
$$C^8H^6O^{12} + 2C^2O^6NaH = C^8H^4Na^2O^{12} + 2C^2O^4 + 2H^2O^2 : -16{,}5$$

Avec le carbonate ordinaire anhydre, $2CO^3Na$, le dégagement de chaleur, rapporté à l'acide carbonique liquéfié, deviendrait + 8,7.

Si le carbonate était hydraté, ainsi que le tartrate formé, il y aurait dégagement de + 5,4.

Avec le bicarbonate de soude, la quantité de chaleur rapportée à l'acide carbonique liquéfié serait — 4,3.

Avec ce dernier sel, si l'on admettait, en outre, la formation d'un tartrate de soude hydraté, $C^8H^4Na^2O^{12} + 4HO$, on trouverait au contraire + 2,6; mais cette manière de calculer, appliquée à l'interprétation des réactions, est peu vraisemblable, comme je l'ai déjà dit à plusieurs reprises, le tartrate de soude ne pouvant intervenir à l'état de l'hydrate précédent : tout au plus pourrait-on regarder comme subsistant dans les liqueurs un hydrate moins avancé et plus stable, qui conserverait son eau dans le vide; mais la formation de ce dernier répondrait à un bien moindre dégagement de chaleur et probablement à une absorption. Dans tous les autres modes de calculs, le bicarbonate et l'acide tartrique donnent lieu à une absorption de chaleur.

Comment donc peut-on concevoir que la réaction initiale et déterminante des phénomènes soit toujours exothermique, si on la rapporte aux corps séparés de l'eau? C'est la même difficulté déjà soulevée pour l'acide acétique. Voyons si elle peut être levée par une analyse convenable des phénomènes.

Le fait dominant que l'on observe tout d'abord, c'est que le bicarbonate de soude, aussi bien que le carbonate ordinaire, est attaqué par l'acide acétique. A l'état sec, l'attaque se manifeste aussitôt, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter la moindre trace d'eau. A l'état dissous, l'attaque a lieu également et elle est totale, même à équivalents égaux, comme le prouvent les chiffres cités plus haut (p. 499). Cette dernière remarque s'applique également à l'acide tartrique dissous (p. 499). Il n'y a donc point de

différence essentielle entre le bicarbonate et le carbonate ordinaire sous ce rapport, et c'est là un résultat très-important et indépendant de toute théorie. C'est le fait qui va servir de base à notre interprétation. En effet, l'attaque du carbonate de soude ordinaire par les acides acétique et tartrique est toujours exothermique, que les corps soient dissous ou séparés de l'eau, pourvu qu'on les suppose pris dans un état physique comparable; dans toutes les conditions, je le répète, elle dégage de la chaleur: le calcul en a été donné tout à l'heure. La réaction serait donc facile à expliquer, dans tous les cas, si l'on pouvait ramener le principe de l'attaque du bicarbonate de soude à l'attaque du carbonate ordinaire; or rien n'est plus facile, ni même plus nécessaire. En effet, tous les chimistes savent que les bicarbonates alcalins, à l'état sec aussi bien qu'à l'état dissous, commencent à perdre de l'acide carbonique dès la température ordinaire, c'est-à-dire qu'ils sont à l'état de dissociation propre, phénomène indépendant de la présence de l'eau et qu'il ne faut pas confondre, d'ailleurs, avec la décomposition partielle des sels acides et de divers autres, laquelle réclame l'influence et l'intervention chimique des éléments de l'eau. Quoi qu'il en soit de ce dernier point, l'état de dissociation du bicarbonate de soude entraîne cette conséquence qu'une petite portion de carbonate ordinaire préexiste en réalité dans le bicarbonate dissous et même anhydre. Or c'est, à mon avis, cette portion qui est décomposée tout d'abord par l'acide acétique. L'équilibre qui existait auparavant entre le bicarbonate, l'acide carbonique et le carbonate ordinaire cesse ainsi de subsister: une nouvelle portion de carbonate ordinaire se régénère et elle est aussitôt détruite par l'acide acétique. Le phénomène se poursuit jusqu'au bout, parce que l'acide carbonique produit dans les liqueurs ne saurait ni empêcher absolument la dissociation du bicarbonate de soude, ni provoquer, en agissant chimiquement sur le chlorure de sodium,

la régénération de quelque portion de carbonate neutre, capable de limiter la décomposition du bicarbonate. Dans ce cas, comme dans tous ceux du même genre, l'énergie auxiliaire nécessaire à l'accomplissement de la transformation est fournie par les forces thermiques qui entrent en conflit avec les forces chimiques dans l'état de dissociation.

Tel est, je crois, le mécanisme véritable qui préside à la décomposition totale des bicarbonates solides ou dissous par les acides acétique ou tartrique, etc. Cette décomposition totale, que l'expérience établit sans réplique, dérive en définitive d'une réaction exothermique, à savoir : la réaction des acides sur les carbonates ordinaires, laquelle détermine toute la transformation, et il en est ainsi avec les corps dissous, aussi bien qu'avec les corps anhydres.

8. Poursuivons cette étude sur d'autres exemples.

I. *Acide sulfurique et acétates.*

1° En présence de l'eau :

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^3NaO^4\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + SO^4H\,\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + 2,38 \\ C^4H^4O^4\,\,\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + SO^4Na\,(1\text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) - 0,12 \end{array}\right\} N - N_1 = 2,50.$$

L'expérience directe a donné $15,87 - 13,30 = 2,57$.

Il y a donc décomposition totale, la réaction de l'acide acétique sur le sulfate de soude ne s'écartant guère des effets de la simple dilution sur les deux solutions de ces corps séparés ($-0,07$ environ).

La méthode des deux dissolvants confirme ce résultat. (*Voir* ce Recueil, t. XXVII, p. 459.)

2° La réaction est la même entre les corps anhydres. En effet, dans ce cas, le calcul indique que la transformation

$$C^4H^3NaO^4 + SO^4H = SO^4Na + C^4H^4O^4 \quad \text{dégage} \quad + 14,3,$$

différence trop forte pour être compensée par la chaleur additionnelle (+ 8,6), qui serait due à la formation possible d'un bisulfate.

3° En faisant intervenir les hydrates acides définis, ou à leur défaut les acides dissous, opposés aux sels anhydres, on aurait encore + 6,2 pour la chaleur dégagée dans la réaction théorique des corps $C^4H^3NaO^4 + SO^4H$.

Au contraire, la formation d'un bisulfate ne dégagerait plus, dans cette dernière condition, qu'une quantité de chaleur à peu près nulle : c'est-à-dire qu'elle serait possible à la rigueur.

4° L'intervention simultanée des hydrates salins dans la réaction, c'est-à-dire de l'acétate hydraté, $C^4H^3NaO^4 + 6HO$, et celle du sulfate hydraté, $SO^4Na + 10HO$, ajouterait + 0,7 à l'avant-dernier chiffre.

Toutes ces actions sont exothermiques, c'est-à-dire que la prévision de la transformation est la même dans tous les modes de calculs.

II. *Acide tartrique et acétates.*

1° En présence de l'eau :

$$\left.\begin{array}{ll} C^8H^6O^{12} \ (1 \text{ équiv.} = 4^{\text{lit}}) + 2\,C^4H^4O^4 \ (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & -0,50 \\ C^8H^4Na^2O^{12} \ (1 \text{ équiv.} = 4^{\text{lit}}) + 2\,C^4H^3NaO^4 \ (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) & +0,14 \end{array}\right\} N - \dot{N}_1 = -0,64.$$

Ces nombres indiquent un déplacement à peu près total de l'acide acétique par l'acide tartrique. Et, chose remarquable, ce déplacement se traduit par une *absorption de chaleur :* résultat conforme à l'expérience directe. En effet, celle-ci a montré que l'acide acétique dissous, en s'unissant avec la soude, dégage plus de chaleur que l'acide tartrique.

Le déplacement de l'acide acétique par l'acide tartrique, qui résulte des chiffres précédents, ne saurait être révoqué en doute ; car la méthode des deux dissolvants démontre

le même déplacement total. (*Voir* ce Recueil, t. XXVI, p. 459.)

Nous rencontrons ici l'exemple intéressant d'une réaction où *le déplacement réciproque entre les acides dissous se traduit par une absorption de chaleur.* Ce genre de réactions va se présenter à nous tout à l'heure dans des cas multipliés; c'est leur existence qui m'a conduit à invoquer dans la prévision des réactions le signe thermique des transformations opérées entre les corps séparés de l'eau.

2° En effet, le déplacement de l'acide acétique par l'acide tartrique s'explique aisément d'après le signe des valeurs calculées pour les corps anhydres :

$$C^8H^6O^{12} + 2C^4H^3NaO^4 = C^8H^4Na^2O^{12} + 2C^4H^4O^4 \text{ dégage } +8,6;$$

le déplacement est donc en réalité exothermique.

Il le serait encore, si l'on supposait l'acide acétique amené au même état solide que l'acide tartrique ; car on trouve ainsi : + 4,4.

3° Le signe thermique de la réaction ne serait pas changé non plus, si l'on faisait intervenir les deux acides dissous, afin de rendre l'état physique de l'acide tartrique (solide) comparable à celui de l'acide acétique (liquide). En effet, ce changement aurait seulement pour effet de réduire la chaleur dégagée à + 5,1.

4° Au contraire, l'opposition de l'acétate de soude hydraté au tartrate hydraté, faite simultanément avec l'opposition des acides dissous, d'après le calcul, donnerait lieu à une absorption de — 5,1. Je présente ce dernier résultat pour permettre une comparaison plus complète, mais en faisant observer qu'il concourt avec ceux des pages précédentes pour établir que les réactions opérées dans les dissolutions de sels alcalins ne sont pas dues, en général, à l'intervention des hydrates salins. Faisons pourtant une

réserve dans le cas actuel. Peut-être serait-il rationnel d'y faire intervenir un tartrate de soude stable, pris au degré d'hydratation qui subsiste dans le vide, en excluant au contraire l'acétate de soude hydraté, sel dissocié qui perd la totalité de son eau dans les mêmes conditions. Le résultat, ainsi calculé, serait encore exothermique.

En résumé, dans toutes les réactions que je viens d'exposer :

1° Le déplacement d'un acide par un autre est total ou sensiblement ;

2° Le déplacement calculé entre les corps anhydres est le même que l'observation démontre pour les corps dissous, ainsi que le prouve la concordance des résultats obtenus, soit par la méthode thermique, soit par la méthode des deux dissolvants ;

3° Enfin toutes les expériences où l'état physique et chimique des corps réagissants est comparable montrent que la réaction entre les corps anhydres (aussi bien que la réaction calculée entre les hydrates stables que ces corps sont susceptibles d'engendrer) dégage de la chaleur, et que c'est elle qui règle la réaction entre les corps dissous; celle-ci pouvant d'ailleurs être exothermique ou endothermique, suivant les circonstances.

Je vais aborder les réactions dans lesquelles la base se partage entre les deux acides.

Quatrième Partie. — ACIDES MONOBASIQUES OPPOSÉS AUX ACIDES BIBASIQUES. — RÉACTIONS DE PARTAGE.

1. Les réactions que les sulfates et les oxalates alcalins dissous éprouvent de la part des acides azotique et chlorhydrique sont des plus remarquables; en effet, les deux actions réciproques donnent également lieu à un phénomène thermique notable, contrairement à ce qui arrive dans les cas examinés précédemment.

2. Soient d'abord les *sulfates* dissous, en présence des acides azotique ou chlorhydrique étendus :

Sulfates et acide azotique.

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4K\ (1^{éq} = 2^{lit}) + AzO^6H\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}78 \\ AzO^6K \quad » \quad + SO^4H \quad » \quad : +0{,}19 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 1{,}97$. Trouvé directement : 1,88

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4Na\ (1^{éq} = 2^{lit}) + AzO^6H\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}99 \\ AzO^6Na \quad » \quad + SOH^4 \quad » \quad : +0{,}20 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 2{,}19$. Trouvé : 2,15

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4Am\ (1^{éq} = 2^{lit} + AzO^6H\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}76 \\ AzO^6Am \quad » \quad + SO^4H \quad » \quad : +0{,}30 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 2{,}06$. Trouvé : 2,12.

Sulfates et acide chlorhydrique.

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4K\ (1^{éq} = 2^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}92 \\ KCl \quad » \quad + SO^4H \quad » \quad : +0{,}37 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 2{,}29$. Trouvé : 2,12.

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4Na\ (1^{éq} = 2^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}83 \\ NaCl \quad » \quad + SO^4H \quad » \quad : +0{,}29 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 2{,}12$. Trouvé : 2,18.

$\left\{ \begin{array}{l} SO^4Am\ (1^{éq} = 2^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 2^{lit}) : -1{,}66 \\ AmCl \quad » \quad + SO^4H \quad » \quad : +0{,}39 \end{array} \right.$

$N - N_1 = 2{,}04$. Trouvé : 2,00.

Ces nombres concordent avec les anciennes mesures de Graham et avec les expériences détaillées de M. Thomsen sur la même réaction; ce dernier savant en a conclu [1]

[1] *Pogg. Annalen*, t. CXXXVIII, p. 79. C'est par erreur que M. Thomsen attribue, dans ce Mémoire, à Berthollet l'opinion d'une affinité relative, caractéristique de chaque acide et distincte de sa capacité de saturation (laquelle est représentée par l'inverse de son équivalent). Voir *Statique Chimique*, t. I, p. 15, 72 et 75.

l'existence d'un certain partage de la base entre les deux acides. La conclusion me paraît fondée ; mais M. Thomsen n'a ni trouvé, ni même recherché la cause véritable de ce partage, parce qu'il n'a pas tenu compte du rôle de l'eau et de la formation des bisulfates ([1]), laquelle me semble le pivot des phénomènes. Il s'est borné à constater le partage et à l'ériger en théorie, en exprimant les effets observés par un certain coefficient, désigné par lui sous le nom d'*avidité* ([2]), lequel représenterait le rapport d'affinité des acides, pris deux à deux, pour une même base. Ce rapport serait constant, indépendant de la quantité d'eau ; enfin le partage d'une base entre deux acides pourrait être calculé, si l'on connaît leur avidité, c'est-à-dire le rapport caractéristique qui exprime le partage de la même base entre un troisième acide et chacun des deux précédents. En d'autres termes, le *coefficient d'avidité* caractériserait l'affinité de chaque acide, envisagé séparément, vis-à-vis d'une base déterminée. En conséquence, M. Thomsen a donné des Tables ([3]), destinées à exprimer l'avidité des principaux acides.

D'après mes expériences, aucune de ces conclusions ne peut être acceptée. Le coefficient d'*avidité* est superflu : non-seulement la constance de sa valeur numérique pour un couple donné d'acides est formellement contredite par les expériences faites en présence de diverses quantités d'eau (*voir* plus loin, p. 520), lesquelles montrent que la répartition de la potasse, par exemple, entre l'acide sulfurique et l'acide azotique, comme entre les acides sulfurique et chlorhydrique, varie suivant la quantité d'eau qui concourt à la réaction, mais la constance du prétendu

---

([1]) M. Marignac a bien vu la possibilité de cette formation, et il l'a signalée dans les *Archives des Sciences naturelles de Genève*.

([2]) *Pogg. Annalen*, t. CXXXVIII, p. 102.

([3]) *Pogg. Annalen*, t. CXL, p. 505.

coefficient est également démentie par l'étude thermique de la réaction des acétates, des tartrates et des oxalates sur divers acides, tels que les acides sulfurique, oxalique, tartrique : circonstances dans lesquelles les calculs effectués d'après le procédé de M. Thomsen donnent des valeurs de l'*avidité* qui varient suivant les couples d'acides employés pour les calculer. Par exemple, l'avidité de l'acide sulfurique pour les alcalis étant exprimée par le chiffre 0,49 dans la Table de M. Thomsen, celle de l'acide tartrique par 0,05 et celle de l'acide acétique par 0,03, il en résulterait que la soude doit se répartir suivant le rapport 5 : 3 entre l'acide tartrique et l'acide acétique mis en présence. Or la méthode thermique, aussi bien que la méthode des deux dissolvants, nous a montré (p. 512) que l'acide tartrique prend la totalité de la base. De même, l'avidité de l'acide azotique étant 1,0 et celle de l'acide oxalique 0,26 dans les Tables de M. Thomsen, la base devrait se répartir entre les deux acides suivant le rapport 0,26 : 1,0; tandis que l'expérience indique un déplacement total, ou sensiblement, de l'acide oxalique par l'acide azotique dans les dissolutions (p. 526). Même remarque pour l'acide oxalique opposé à l'acide chlorhydrique. De même encore, les acides oxalique et tartrique auraient des avidités représentées par 0,26 et 0,05, dont le rapport est 5 : 1; tandis que l'expérience indique une répartition à peu près égale de la base entre deux acides (p. 532). La constance de l'*avidité* n'est donc pas confirmée par l'observation.

Loin de là, car je me propose d'établir par des expériences que tous les effets observés peuvent être prévus et calculés numériquement à l'aide des seules données thermiques, c'est-à-dire prévus d'après les quantités de chaleur mises en jeu dans la réaction des corps anhydres, et calculés d'après la proportion réelle des bisulfates alcalins et autres sels acides existant dans les liqueurs.

3. Examinons d'abord ce qui se passe *en l'absence de*

l'eau, conformément à la marche que j'ai déjà adoptée dans l'étude des bisulfates (*voir* ce Recueil, t. XXX, p. 438).

Versons de l'acide sulfurique concentré sur l'azotate de potasse sec, à équivalents égaux : l'acide azotique est aussitôt mis en liberté, avec un dégagement de chaleur accusé par le thermomètre.

Réciproquement, l'acide azotique concentré attaque le sulfate de potasse sec, à équivalents égaux, avec dégagement de chaleur.

Les deux réactions opposées ne sauraient donner lieu toutes deux à un déplacement intégral et exothermique de l'un des acides par l'autre, mais elles s'expliquent par la formation d'un composé intermédiaire, le bisulfate de potasse. Cette dernière formation est en effet exothermique, quel que soit le point de départ, lorsqu'on l'opère sur les corps séparés de l'eau :

$$\begin{cases} 2SO^4H + 2AzO^6K = S^2O^8KH + AzO^6K + AzO^6H \text{ dégage.... } + 5,9 \\ 2SO^4K + 2AzO^6H = S^2O^8KH + AzO^6K + AzO^6H \text{ dégage.... } + 10,1 \end{cases}$$

tandis que le déplacement réciproque, dans les mêmes conditions,

$$\begin{cases} 2SO^4H + 2AzO^6K = 2SO^4K + 2AzO^6H \text{ absorberait...... } - 4,2 \\ 2SO^4K + 2AzO^6H = 2AzO^6K + 2SO^4H \text{ dégagerait....... } + 4,2 \end{cases}$$

Mêmes résultats pour les sels de soude, avec des valeurs numériques très-peu différentes.

On trouve en effet par le calcul, les corps étant séparés de l'eau : + 6,7 pour la transformation de l'azotate de soude en bisulfate par l'acide sulfurique;

+ 10,5 pour la transformation du sulfate de soude par l'acide azotique.

On trouve enfin les chiffres — 3,6 et + 3,6 qui répondent aux déplacements réciproques.

Les résultats obtenus avec la soude, mise en présence des acides sulfurique et azotique, sont donc pareils comme ré-

sultats généraux, et même comme valeurs numériques, aux résultats obtenus avec la potasse ; ce qui montre la généralité des phénomènes.

Il résulte encore de ces chiffres qu'un excès d'acide sulfurique est nécessaire et suffisant pour déplacer l'acide azotique

$$2SO^4H + AzO^6K = S^2O^8KH + AzO^6H \ldots\ldots \quad +5,9$$

tandis qu'un excès d'acide azotique ne peut dépasser la formation du bisulfate [1]. Ces faits, bien connus des fabricants d'acides, s'expliquent par la valeur thermique des réactions.

Les réactions inverses de l'acide sulfurique sur les chlorures et de l'acide chlorhydrique sur les sulfates alcalins s'expliquent de même, à la condition de rendre dans les calculs l'état physique des deux acides comparable, en envisageant l'acide chlorhydrique comme liquéfié. Je supprime ces calculs pour abréger.

4. Passons aux effets observés dans les dissolutions : ils s'expliquent et se calculent en admettant que les réactions sont les mêmes en principe; en tenant compte, en outre, de la décomposition progressive que le bisulfate alcalin éprouve en présence de l'eau; enfin en observant que la réaction nécessaire des chlorures ou des azotates sur l'acide sulfurique produit par l'eau aux dépens du bisulfate engendre une certaine portion de sulfate neutre, qui limite la décomposition du bisulfate lui-même et empêche cette décomposition de reproduire indéfiniment l'acide sulfurique, à mesure qu'il disparaît sous l'influence d'un sel antagoniste. Ce dernier point est capital et constitue, à proprement parler, le nœud de toute l'explication.

Nous allons établir en fait ces divers résultats, en faisant

---

[1] A moins que l'on ne trouble l'équilibre, en décomposant le bisulfate de potasse sous l'influence d'une température suffisamment élevée pour séparer du sel isolé tout ou partie de l'acide sulfurique.

varier les proportions relatives des composants du système : eau, acide sulfurique et sulfates, acide azotique et azotate, conformément à la méthode générale employée dans mes recherches sur les éthers, sur les alcoolates alcalins, sur les acides faibles, etc.

Faisons d'abord varier l'eau.

Acides sulfurique et azotique :

SO^4K (1 éq. = 1^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 1^{lit}) : — 1,81
AzO^6K (1 éq. = 1^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 1^{lit}) : — 0,07

SO^4K (1 éq. = 2^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 2^{lit}) : — 1,78
AzO^6K (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) : + 0,19

SO^4K (1 éq. = 4^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 4^{lit}) : — 1,60
AzO^6K (1 éq. = 4^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 4^{lit}) : + 0,24

SO^4K (1 éq. = 10^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 10^{lit}) : — 1,50
AzO^6K (1 éq. = 10^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 10^{lit}) : + 0,15

Acides sulfurique et chlorhydrique :

SO^4K (1 éq. = 1^{lit}) + HCl (1 éq. = 1^{lit}) : — 2,02
KCl (1 éq. = 1^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 1^{lit}) : + 0,15

SO^4K (1 éq. = 2^{lit}) + HCl (1 éq. = 2^{lit}) : — 1,92
KCl (1 éq. = 2^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 2^{lit}) : + 0,31

SO^4K (1 éq. = 4^{lit}) + HCl (1 éq. = 4^{lit}) : + 1,72
KCl (1 éq. = 4^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 4^{lit}) : + 0,31

SO^4K (1 éq. = 10^{lit}) + HCl (1 éq. = 10^{lit}) : — 1,46
KCl (1 éq. = 10^{lit}) + SO^4H (1 éq. = 10^{lit}) : + 0,35

Ces nombres établissent d'une manière générale que la réaction se maintient pareille, quelle que soit la dilution. Leurs différences mêmes, bien que ne surpassant guère les erreurs d'expérience (à cause de la dilution des dernières liqueurs), semblent indiquer que la chaleur absorbée dans la réaction de l'acide sur le sulfate de potasse diminue à

mesure que la proportion d'eau devient plus considérable.

Or ce décroissement est prévu par ma théorie, puisqu'il répond à la décomposition progressive du bisulfate alcalin par l'eau. Les différences observées : — 0,56 pour l'acide azotique, et — 0,41 pour l'acide chlorhydrique, sont du même ordre de grandeur que la différence analogue relative au bisulfate seul : — 0,43, observée pour un changement de concentration pareil, page 436; mais je n'insiste pas.

5. Changeons la proportion relative du sulfate neutre.

Sulfate et acide azotique :

I. AzO^6H (1 éq. = 1^{lit})	+ SO^4K (1 éq. = 1^{lit})	:	— 1,80
»	+ 1,67 SO^4K	»	— 2,57
»	+ 5 SO^4K	»	— 3,55
»	+ 10 SO^4K	»	— 3,70

Sulfate et acide chlorhydrique :

HCl (1 éq. = 1^{lit})	+ SO^4K (1 éq. = 1^{lit})	:	— 2,02
»	+ 1,67 SO^4K	»	— 2,84
»	+ 5 SO^4K	»	— 3,89
»	+ 10 SO^4K	»	— 4,04

La chaleur absorbée s'accroît avec la proportion de sulfate neutre, jusque vers des limites voisines de — 3,7 et — 4,1 respectivement.

Ce résultat pouvait être prévu, d'après notre théorie. En effet, l'acide azotique dissous doit se changer entièrement en azotate dans la liqueur, avec production de bisulfate, quand le sulfate neutre est en excès; mais le bisulfate est d'autant moins décomposé par l'eau que l'excès du sulfate neutre est plus considérable (p. 435). Or le changement du sulfate neutre en azotate équivalent dans la dissolution absorbe — 1,8; et la transformation intégrale de l'acide sulfurique étendu, devenu libre, en bisulfate, absorbe

en outre — 2,0, dans l'hypothèse où le sel n'éprouve aucune décomposition ; ce qui fait en tout — 3,8 pour la réaction opérée en présence d'un grand nombre d'équivalents de sulfate neutre. Ce calcul s'accorde sensiblement avec le chiffre (— 3,7) trouvé par expérience.

Un calcul semblable indique pour $HCl + 10SO^4K$,

$$-2,2 + (-2,0) = -4,2;$$

or j'ai trouvé — 4,1 par expérience.

Dans le cas où le sulfate de potasse suffit exactement pour donner naissance au bisulfate :

$$AzO^6H + 2SO^4K = S^2O^8KH + AzO^6K,$$

ledit bisulfate éprouve en présence de l'eau une décomposition partielle telle, que sa formation apparente absorbe seulement — 1,0 ; ce qui fait

$$-1,8 + (-1,0) = -2,8$$

pour la réaction théorique. L'expérience indique, en effet, — 2,8.

De même, pour $HCl + 2SO^4K$, en présence de l'eau, la théorie indique — 2,2 + (— 1,0) = — 3,2, et l'expérience donne — 3,1.

Mais si l'on abaisse le sulfate neutre au-dessous de la proportion de 2 équivalents pour 1 équivalent d'acide azotique, ce dernier corps ne peut plus être changé entièrement en azotate, parce qu'il décompose seulement le sulfate neutre et non le bisulfate ; une portion de l'acide azotique demeure donc libre. D'autre part, le bisulfate formé par la réaction normale ne subsiste qu'en partie dans la liqueur, une autre partie étant séparée par l'action de l'eau en acide sulfurique libre et en sulfate neutre. Ce dernier est attaqué à son tour par l'excès d'acide azotique

resté libre, qui le change en partie en bisulfate; l'équilibre définitif s'établit donc entre six corps : l'eau, l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'azotate et les deux sulfates de potasse.

On peut calculer, au moins approximativement, les effets thermiques dus à ces phénomènes complexes. On trouve ainsi pour la réaction à équivalents égaux :

$$SO^4K + AzO^6H \text{ dégage } -1,7;$$

l'expérience a donné — 1,8.

De même, pour HCl + SO^4K, le calcul donne — 2,0; ce qui est conforme à l'expérience.

Accroissons encore la quantité d'acide azotique ou chlorhydrique.

Sulfate et acide azotique :

SO^4K (1 éq. = 1^{lit}) + AzO^6H (1 éq. = 1^{lit})...	—1,81
» + 1,67 AzO^6H.........	—1,93
» + 5 AzO^6H............	—2,10

Sulfate et acide chlorhydrique :

SO^4K (1 éq. = 1^{lit}) + HCl (1 éq. = 1^{lit})...	—2,02
» + 1,67 HCl.........	—2,17
» + 5 HCl............	—2,32

Le sulfate neutre tend à être changé entièrement en bisulfate, à mesure que l'acide antagoniste s'accroît ; mais le bisulfate est décomposé en proportion croissante par l'eau qui dissout celui-ci. La décomposition, en présence des quantités d'eau désignées, varie depuis un tiers jusqu'à moitié environ (p. 436). La chaleur absorbée dans la réaction doit varier d'une manière corrélative, et la variation prévue s'étend, d'après le calcul, de — 1,8 à — 2,1 pour l'acide azotique, et de — 2,0 à — 2,3 pour l'acide chlorhydrique : ce que l'expérience confirme exactement.

6. Faisons varier maintenant les proportions de l'acide sulfurique et du sel monobasique préexistants :

Azotate et acide sulfurique :

$5SO^4H$ (1 éq. = 1 lit)		+ 1 AzO^6K (1 éq. = 1 lit) :		−0,26
1,67	»	+1	»	−0,13
1	»	+1	»	−0,07
1	»	+1,97	»	−0,00
1	»	+5	»	+0,27

Chlorure et acide sulfurique.

$5SO^4H$ (1 éq. = 1 lit)		+ 1 KCl (1 éq. = 1 lit) :		+0,12
1,67	»	+1	»	+0,15
1	»	+1	»	+0,16
1	»	+1,67	»	+0,31
1	»	+5	»	+0,59

Pour comparer ces nombres, trouvés par expérience, avec la théorie, il suffit d'admettre que l'acide sulfurique se change en bisulfate, et que ce dernier sel éprouve une décomposition partielle, influencée par les proportions relatives :

1° De l'eau qui tend à le détruire;

2° De l'acide sulfurique libre, qui lui donne de la stabilité;

3° Enfin de l'azotate de potasse (ou du chlorure) en excès, lequel tend à amener à l'état de bisulfate tout l'acide sulfurique, sans influer sur le sulfate neutre produit par la décomposition primitive d'une partie du bisulfate dissous. En présence d'un grand excès d'acide sulfurique, tous les corps étant dissous,

$AzO^6K + 2SO^4H = S^2O^8KH + AzO^6H$ tend à absorber.. $+1,8 - 2,0 = -0,2$
KCl $+ 2SO^4H = S^2O^8KH + HCl$ tend à dégager...... $+2,2 - 2,0 = +0,2$

En présence d'un grand excès de sel monobasique, la réac-

tion tend à produire, avec l'azotate,

$$\frac{+1,8-1,1}{2}=+0,35;$$

avec le chlorure,

$$\frac{+2,2-1,1}{2}=+0,55.$$

A équivalents égaux, la théorie indique : pour l'azotate, — 0,1 ; pour le chlorure, + 0,15.

Tous ces nombres, calculés sans aucune hypothèse particulière et en se fondant seulement sur la décomposition progressive du bisulfate par l'eau, s'accordent avec l'expérience : un tel accord démontre l'inutilité des coefficients affinitaires spéciaux, dans l'étude des déplacements réciproques des acides.

7. Les principes développés ici fournissent la théorie d'un groupe entier de *mélanges réfrigérants*, tels que ceux formés par le sulfate de soude hydraté et les acides étendus (*voir* aussi, p. 442, ce qui est relatif à l'acide sulfurique et au sulfate de soude). Par exemple, l'acide chlorhydrique et le sulfate de soude cristallisé forment un mélange réfrigérant très-puissant et très-usité. L'efficacité de ce mélange est due à la formation du bisulfate, formation exothermique par elle-même, mais qui provoque trois réactions endothermiques, dont la valeur absolue surpasse de beaucoup la première, savoir :

1° La réaction chimique qui change le sulfate neutre en bisulfate et en chlorure, laquelle détermine

2° La séparation chimique entre le sulfate de soude et son eau de cristallisation ;

3° Vient enfin la dissolution dans l'eau des sels produits.

Poursuivons l'application de la même théorie à d'autres acides.

8. *Acide oxalique et acide azotique ou chlorhydrique.*

1° Réactions entre *les corps dissous.*

$3AzO^6H$ (1 éq. = 2^{lit})	+ $\frac{1}{2}C^4Na^2O^8$	($33^{gr},5 = 1^{lit}$)..			−0,73
$1\,AzO^6H$	»	+ $\frac{1}{2}C^4Na^2O^8$	»	..	−0,60
$1\,AzO^6H$	»	+ $3(\frac{1}{2}C^4Na^2O^8)$	»	.	−0,89
$3HCl$ (1 éq. = 2^{lit})	+ $\frac{1}{2}C^4Na^2O^8$	($33^{gr},5 = 1^{lit}$)..			−0,74
$1\,HCl$	»	+ $\frac{1}{2}C^4Na^2O^8$	»	..	−0,70
$1\,HCl$	»	+ $3(\frac{1}{2}C^4Na^2O^8)$	»	..	−1,07

Au contraire, l'acide oxalique en présence de l'azotate de soude ou du chlorure de sodium, quelles que soient les proportions relatives, ne donne lieu qu'à des effets thermiques de l'ordre des erreurs d'expérience (± 0,05).

Ces nombres répondent à un déplacement sensiblement total de l'acide oxalique par les acides antagonistes :

$N - N_1 = 13,72 - 14,34 = -0,62$ pour l'acide azotique,
$N - N_1 = 13,69 - 14,34 = -0,65$ pour l'acide chlorhydrique,

ce qui concorde avec les expériences précédentes.

En présence d'un excès d'oxalate neutre, on doit avoir en plus le refroidissement dû à la formation du bioxalate, soit −0,44 environ (*voir* p. 436); ce qui fait en tout −1,09 pour l'acide chlorhydrique. L'expérience a donné −1,07.

Pour l'acide azotique, le calcul indique −1,0; l'expérience a donné −0,9.

2° Ce déplacement sensiblement total pouvait être prévu; car il répond à la réaction qui dégage le plus de chaleur entre *les corps anhydres*, comme le montre le tableau suivant :

$2AzO^6H + C^4Na^2O^8 = 2AzO^6Na + C^4H^2O^8$ .... +21,0

$\left\{ \begin{array}{l} 2AzO^6H + C^4Na^2O^8 = AzO^6Na + C^4HNaO^8 + AzO^6H \ldots \quad +12,4 \\ AzO^6H + C^4HNaO^8 = AzO^6Na + C^4H^2O^8 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +8,6 \end{array} \right.$

3° Si l'on oppose à la fois *les sels anhydres* et *les acides hydratés et dissous*, afin de tenir compte de la transforma-

tion de l'acide azotique en un *hydrate stable*, sous la première influence de l'eau, et de son *état liquide*, qui n'est pas comparable à l'état solide de l'acide oxalique; dans ces conditions, dis-je, la transformation intégrale de l'oxalate neutre en azotate, les sels étant anhydres, dégagera seulement : +8,1.

La transformation en azotate et bioxalate anhydres dégagerait : +4,8.

Enfin la transformation du bioxalate par l'acide azotique en azotate neutre dégagerait : +3,3.

Toutes les réactions demeurent exothermiques dans ce procédé de calcul, du moins à la température ordinaire.

9. *Acide oxalique et acide acétique.*

1° L'expérience a donné pour *les corps dissous* :

$$\left.\begin{array}{ll} C^4H^3NaO^4(1\,\text{éq.}=2^{\text{lit}})+\frac{1}{2}C^2H^2O^2(22^{\text{gr}},5=1^{\text{lit}}). & +0,80 \\ \frac{1}{2}C^4Na^2O^8(33^{\text{gr}},5=1^{\text{lit}})+C^4H^4O^4(1\,\text{éq.}=2^{\text{lit}})\ldots & -0,22 \end{array}\right\} N-N_1=1,02.$$

D'après les mesures directes, j'ai trouvé

$$N-N_1=14,34-13,30=1,04.$$

Ces chiffres indiquent un partage, l'acide oxalique prenant environ les quatre cinquièmes de la base; car la dilution des quatre solutions séparées donne des effets peu marqués. J'ai vérifié récemment par la méthode des deux dissolvants la réalité de ce partage, qui m'avait échappé dans les premiers essais que j'ai publiés sur cette question. J'en garantis d'ailleurs la réalité, plutôt que la proportion. Il est trop inégal pour répondre uniquement à la formation du bioxalate; car ce sel, assez stable en présence de l'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 447), devrait se former presque exclusivement, s'il était la seule cause du partage.

2° Voici les résultats du calcul de la réaction entre *les quatre corps anhydres*, pris tous à l'état solide,

$$2C^4H^3NaO^4+C^4H^2O^8=C^4Na^2O^8+2C^4H^4O^4\ldots\ldots\ldots\ldots\ +15,2$$
$$2C^4H^3NaO^4+C^4H^2O^8=C^4HNaO^8+C^4H^3NaO^4+C^4H^4O^4\ldots\ +9,5$$

3° Si l'*acide oxalique* était *dissous*, ainsi que l'acide acétique, *les sels* étant *anhydres*, on aurait : + 12,5 et + 9,3, pour les réactions approximatives des acides hydratés.

Ces chiffres ne font nullement prévoir le partage. Il convient donc de faire intervenir d'autres réactions, capables de fournir une énergie additionnelle qui compense l'intervalle entre les deux actions principales. Je pense que ces réactions ne sont autres que la formation simultanée d'un peu d'acétate acide de soude, et peut être de quadroxalate de soude, sels qui ne sont pas entièrement décomposés par l'eau. On le prouve pour l'acétate acide, en rappelant l'un des procédés industriels employés dans la fabrication de l'acide acétique cristallisable.

Un acétate acide de soude peut d'ailleurs être obtenu, en évaporant une solution concentrée du sel neutre, en présence d'un excès d'acide ; ce qui prouve également que l'eau ne le décompose pas en totalité.

J'ai observé plusieurs composés définis entre l'acétate de soude et l'acide acétique, suivant les proportions relatives d'acide, de sel neutre et surtout d'eau employées. Le seul que j'aie obtenu anhydre se produit dans une multitude de circonstances, principalement lorsqu'on dissout à chaud l'acétate de soude anhydre dans l'acide cristallisable. Il cristallise pendant le refroidissement. C'est un composé cristallisé et bien défini, qui répond, d'après mes analyses, à la formule

$$2C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4.$$

Ce corps absorbe — 4,67 en se dissolvant dans une grande quantité d'eau.

Le calcul (page 475) montre que la formation de cet acétate acide, au moyen de ses composants anhydres

$$2C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4, \quad \text{dégage} \quad + 9,7.$$

Si l'acide acétique était pris sous la forme solide, ce chiffre se réduirait à + 5,5.

S'il était déjà uni avec l'eau, on aurait : + 9,3.

Cela posé, examinons l'influence d'un acétate acide, tel que le précédent, sur la réaction entre l'acide oxalique et l'acétate de soude. Pour la calculer, il faut faire intervenir l'acide acétique en excès, c'est-à-dire admettre qu'une partie de l'acétate neutre est déjà changée en oxalate neutre et acide acétique solide ; or cette dernière réaction entre les corps séparés de l'eau :

$$2C^4H^3NaO^4 + C^4H^2O^8 = C^4Na^2O^8 + 2C^4H^4O^4 \quad \text{dégage} \quad +15,2$$

Calculons maintenant la chaleur dégagée dans l'hypothèse d'une formation simultanée de bioxalate et d'acétate acide, aux dépens d'une autre portion d'acétate de soude et d'acide oxalique

$$\left\{\begin{array}{ll} 2C^4H^3NaO^4 + C^4H^2O^8 = C^4HNaO^8 + C^4H^2NaO^4 + C^4H^4O^4. & +9,5 \\ 2C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4 = 2C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4 \ldots\ldots\ldots\ldots & +5,5 \end{array}\right.$$

$$\text{Total} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +15,0$$

En réunissant les trois réactions, afin de rétablir les relations équivalentes, on trouve

$$4C^4H^3NaO^4 + 2C^4H^2O^8 = C^4Na^2O^8 + C^4HNaO^8 + C^4H^4O^4 + 2C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4$$

et cette transformation, rapportée à tous les corps solides, dégage + 31,2. Or ce chiffre l'emporte sur la transformation pure et simple des mêmes quantités de matière en oxalate neutre et acide acétique (+ 30,4). L'excès serait plus grand encore, si l'on opposait les deux acides déjà unis à l'eau (+ 25,0 < 9,3 + 10,6).

Le partage est donc possible et même nécessaire ; mais il n'a lieu que selon la faible proportion de l'acétate acide qui subsiste réellement dans la liqueur, le bioxalate ne pouvant prendre naissance que selon une quantité corrélative,

et étant d'ailleurs lui-même en partie décomposé par l'influence de l'eau. Telle me paraît être l'interprétation véritable du partage inégal de la soude entre l'acide oxalique et l'acide acétique dans les dissolutions.

Cinquième Partie. — DEUX ACIDES BIBASIQUES.

1. Mettons maintenant *deux acides bibasiques en présence d'une même base :* un partage se produira en général, à cause de la formation simultanée des deux sels acides, et il se produira suivant une proportion réglée par la stabilité relative de ces deux sels dans la dissolution. Voici les expériences :

1. *Acides sulfurique et oxalique.*

1° *Tous les corps dissous :*

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4H \ (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + \frac{1}{2} C^4Na^2O^8 (33^{\text{gr}},5 = 1^{\text{lit}}). & +0,45 \\ SO^4Na (1 \text{ éq.} = 2^{\text{lit}}) + \frac{1}{2} C^4H^2O^8 \ (22^{\text{gr}},5 = 1^{\text{lit}}). & -1,03 \end{array}\right\} N - N_1 = 1,48.$$

D'après les mesures directes, j'ai trouvé

$$N - N_1 = 15,87 - 14,34 = 1,53.$$

2° Le partage est prévu par le calcul fait pour *les corps anhydres,* les deux acides étant ramenés à l'état solide

$$\left.\begin{array}{lll} 2SO^4H + C^4Na^2O^8 & = 2SO^4Na + C^4H^2O^8 \ldots\ldots & +16,3 \\ C^4H^2O^8 + 2SO^4Na & = S^2O^8NaH + C^4HNaO^8 \ldots & +\ 1,9 \end{array}\right\} +18,2$$

$$\begin{array}{lll} C^4Na^2O^8 + S^4O^8Na^2 & = C^4HNaO^8 + 2SO^4Na \ldots\ldots & +\ 1,9 \\ 2SO^4H + C^4Na^2O^8 & = C^4H^2O^8 + S^2O^8NaH \ldots & +14,4 \end{array}$$

Ces nombres montrent qu'il ne doit subsister ni acide sulfurique libre, en présence de l'oxalate neutre ou du bioxalate (anhydres); ni bisulfate, en présence de l'oxalate neutre; ni acide oxalique libre, en présence du sulfate neutre.

3° Si l'on faisait le calcul en opposant *les sels anhydres et les acides dissous,* afin de tenir compte de la formation

des hydrates acides définis, on trouverait

1re réaction.............	$-2,0$	$\}\ +2,2$
2e réaction.............	$+4,1$	
3e réaction.............	$+1,9$	
4e réaction.............	$+4,1$	

En admettant ces nombres comme règles des réactions, les conclusions précédentes subsistent sans aucun changement.

Les équilibres résultant de ces conditions, en présence de l'eau qui décompose partiellement les sels acides (bioxalate et bisulfate), seront fort complexes, sauf dans les cas limites où l'un des composants se trouve en grand excès.

Soient donc ces cas limites; l'expérience y vérifie la théorie. En effet j'ai trouvé, en opérant sur les corps dissous :

gr	Trouvé.	Calculé.
$3[\frac{1}{2}C^4Na^2O^8(33,5 = 1^{lit})] + SO^4Na(1\ \text{éq.} = 2^{lit})$..	$+1,04$	$+1,0$
$\frac{1}{2}C^4H^2O^8\ (22,5 = 1^{lit}) + 3SO^4Na(1\ \text{éq.} = 2^{lit})$..	$-1,54$	$-1,6$
$3[\frac{1}{2}C^4H^2O^8\ (22,5 = 1^{lit})] + SO^4Na(1\ \text{éq.} = 2^{lit})$..	$-1,37$	$-1,35$
$\frac{1}{2}C^4Na^2O^8(33,5 = 1^{lit}) + 2SO^4H\ (1\ \text{éq.} = 2^{lit})$..	$+0,28$	$+0,2$

2. *Acides sulfurique et tartrique.*

1° *Tous les corps dissous :*

$SO^4H(1\ \text{éq.} = 2^{lit}) + \frac{1}{2}C^8H^4Na^2O^{12}(48,5 = 1^{lit})$.	$+2,44$	$\}\ N - N_1 = 2,80$
$\frac{1}{2}C^8H^6O^{12}(37,5 = 1^{lit}) + SO^8Na(1\ \text{éq.} = 2^{lit})$....	$-0,36$	

L'acide sulfurique déplace donc presque entièrement l'acide tartrique, avec l'indice d'un léger partage.

2° Soient *tous les corps anhydres et solides,* le calcul donne :

$2SO^4H + C^8H^4Na^2O^{12} = 2SO^4Na + C^8H^6O^{12}$......	$+19,0$	$\}$
$2SO^4Na + C^8H^6O^{12} = S^2O^8NaH + C^8H^5NaO^{12}$...	nul	
$2SO^4H + C^8H^5NaO^{12} = S^2O^8NaH + C^8H^6O^{12}$......	$+16,5$	
$S^2O^8NaH + C^8H^5NaO^{12} = 2SO^4Na + C^8H^5O^{12}$......	$+2,4$	

Entre corps anhydres, il ne doit subsister ni acide sul-

furique libre, dans aucun cas; ni bisulfate, en présence du tartrate neutre; mais la décomposition du sulfate neutre par l'acide tartrique, avec formation de deux sels acides, est possible à la rigueur, les deux nombres + 19,0 et + 18,9 étant les mêmes, dans les limites d'erreur des expériences. Cependant les sels acides ne pourront se former qu'en proportion de leur stabilité en présence de l'eau.

Ces déductions dominent le calcul thermique des réactions entre corps dissous.

3° Faisons les mêmes calculs en opposant *les sels anhydres et les acides dissous* afin de tenir compte des hydrates acides, s'il y a lieu. Les quatre réactions fourniront :

La première (acide sulfurique et tartrate neutre).	— 0,5
La seconde (sulfate neutre et acide tartrique)..	+ 3,6
La troisième (acide sulfurique et bitartrate)....	— 3,0
La quatrième (bisulfate et tartrate neutre)....	+ 2,4

Ces chiffres conduiraient à admettre surtout la formation du bisulfate et du bitartrate, lesquels éprouveront ensuite, chacun pour son compte, une décomposition partielle en présence de l'eau. De telles déductions ne sont pas contraires aux résultats numériques donnés plus haut.

4° Au contraire, on arriverait, comme dans la plupart des cas déjà cités, à des résultats incompatibles avec l'expérience, si l'on faisait intervenir dans les calculs, et par conséquent dans la prévision des phénomènes, *les hydrates salins*, tels que le sulfate de soude hydraté, etc.

3. *Acides oxalique et tartrique.*

1° *Tous les corps dissous :*

$$\left.\begin{array}{l} C^8H^4Na^2O^{12}\,(\text{dans }4^{\text{lit}}) + C^4H^4O^8\,(\text{dans }4^{\text{lit}})\ +1,53 \\ C^4Na^2O^{12}\,(\text{dans }4^{\text{lit}}) + C^8H^6O^{12}\,(\text{dans }4^{\text{lit}})\ -1,33 \end{array}\right\}\ N - N_1 = \frac{2,86}{2} = 1,43$$

Ces expériences prouvent qu'il y a partage à peu près égal de la base entre les deux acides, avec formation de bioxalate et de bitartrate.

2° Le calcul des *corps anhydres* rend compte de cette formation, car elle répond au maximum de chaleur dégagée, comme le montrent les chiffres suivants :

$$\left.\begin{array}{l} C^8H^4Na^2O^{12} + C^4H^2O^8 = C^4Na^2O^8 + C^8H^6O^{12} \ldots \quad +1,6 \\ C^8H^6O^{12} + C^4Na^2O^8 = C^4NaHO^8 + C^8H^5NaO^{12} \ldots \quad +2,7 \end{array}\right\} +4,3$$

3° En opposant *les acides dissous et les sels anhydres*, les dégagements de chaleur sont à peu près nuls dans les deux réactions, ce qui montrerait par une autre voie qu'il doit y avoir partage, si l'on applique ce mode de calcul à la prévision des phénomènes.

CONCLUSIONS.

En résumé, les nombreuses expériences que je viens d'exposer tendent à établir que la distribution d'une base entre deux acides, en présence d'une grande quantité d'eau, peut être prévue, si l'on connaît la chaleur que les acides, séparés de l'eau, dégagent en s'unissant avec la base, et l'action ultérieure que l'eau exerce tant sur les acides que sur chacun des composés formés en son absence. Précisons davantage, en examinant les principaux cas qui peuvent se présenter.

1° En général, un *acide monobasique* déplace vis-à-vis d'une base donnée un *autre acide monobasique*, qui dégage moins de chaleur que lui, les deux sels formés étant tous deux solubles dans la quantité d'eau employée.

Dans les exemples que j'ai réunis, tels que la réaction des acétates et des formiates alcalins sur les acides chlorhydrique ou azotique, la réaction des cyanures alcalins sur l'acide chlorhydrique, la réaction des sulfhydrates, des borates et des phénates alcalins sur l'acide chlorhydrique, etc., dans tous ces exemples, dis-je, le dégagement de chaleur est donné par l'expérience, lorsque la

réaction a lieu entre les corps dissous; et il est prouvé par le calcul, lorsque la réaction a lieu entre les corps séparés de l'eau. Dans ces mêmes exemples, le dégagement de chaleur existe également, d'après le calcul, si l'on opère la réaction des acides à partir des hydrates définis et stables qu'ils paraissent former en présence de l'eau. Pour tous les corps cités, ces trois états des corps mis en présence : état anhydre, état dissous, état d'hydrates définis, conduisent donc aux mêmes prévisions, pourvu qu'ils soient semblables pour les deux corps antagonistes, c'est-à-dire pour les deux acides ou pour les deux sels.

Mais il n'en est pas toujours ainsi. Les actions peuvent être renversées dans certains cas, où l'on fait intervenir les acides non combinés à l'eau, à cause de l'excès d'énergie que de tels acides possèdent par rapport aux acides hydratés. C'est ce que montre la réaction du gaz chlorhydrique, ou de l'acide chlorhydrique très-concentré, qui décompose entièrement le cyanure de mercure sec, opposée à la réaction inverse de l'acide cyanhydrique étendu, qui décompose complétement le chlorure de mercure dissous, d'après les expériences thermiques.

Les hydrates salins peuvent aussi intervenir, mais seulement dans certaines conditions. En effet, dans le cas où quelques-uns des sels qui concourent aux réactions forment avec l'eau des hydrates définis stables (tels que les chlorures de calcium, de baryum, de strontium, etc.), la quantité de chaleur dégagée et qui détermine le sens de la réaction paraît devoir être calculée en admettant la formation de ces hydrates et leur existence au sein des dissolutions étendues.

En d'autres termes, l'eau exerce deux actions successives, tant sur les acides que sur les sels :

Elle forme d'abord des hydrates définis, puis elle exerce son action dissolvante. Tandis que cette dernière action n'entre point dans nos calculs, la première forma-

tion concourt aux phénomènes, toutes les fois que les hydrates subsistent intégralement dans les dissolutions. Mais s'ils étaient détruits en totalité, ou tout au moins dissociés par l'acte de la dissolution, ce qui paraît être le cas de la plupart des hydrates formés par les sels alcalins ([1]), l'expérience montre que leur chaleur de formation ne doit pas entrer en ligne de compte.

On s'explique d'ailleurs qu'il doit en être ainsi dans le cas de la dissociation, parce que les réactions se produisent entre les portions déshydratées qui existent dans les liqueurs, d'abord et que celles-ci se régénèrent à mesure jusqu'à transformation totale, toutes les fois qu'il n'intervient aucune réaction inverse, susceptible de limiter la décomposition.

2° *Un acide monobasique et un acide bibasique* (ou polybasique) étant mis en présence d'une base donnée, plusieurs sels peuvent prendre naissance *a priori*, savoir : deux sels neutres antagonistes et un (ou plusieurs) sels acides. Si l'un des sels neutres répond à un dégagement de chaleur plus grand que celui que développerait, soit la formation du sel neutre antagoniste, soit la formation des sels acides, dans ces conditions, dis-je, l'expérience prouve qu'un tel sel se forme d'une manière exclusive. L'acide sulfurique et l'acétate de soude, à équivalents égaux par exemple, forment exclusivement un sulfate neutre. L'acide tartrique, de même, en réagissant sur les acétates alcalins, forme uniquement un tartrate neutre.

Ici l'acide monobasique est déplacé par l'acide bibasique ; mais le contraire peut avoir lieu pour d'autres acides, et le déplacement, que l'expérience démontre dans cette nouvelle circonstance, se trouve toujours conforme à la prévision théorique. C'est ainsi que les acides azotique et chlorhydrique, qui sont monobasiques, déplacent complé-

---

([1]) *Voir*, p. 481, 487, 497, la discussion de cette question.

tement l'acide oxalique, acide bibasique, lorsqu'il a été préalablement uni aux alcalis dans les dissolutions.

Le dégagement de chaleur qui fait prévoir la réaction dans ces diverses circonstances doit être calculé pour les corps séparés de l'eau ; mais il pourrait être remplacé en fait par une absorption de chaleur pour les corps dissous, ainsi que le prouve la réaction de l'acide tartrique sur les acétates.

Si l'on fait intervenir dans ces calculs les hydrates définis et stables formés par les acides forts, ce qui me paraît plus conforme à l'action réelle, la prévision des phénomènes demeure exactement la même.

Ajoutons enfin que les deux acides opposés l'un à l'autre doivent posséder une constitution chimique analogue : il ne faudrait point, par exemple, opposer dans les calculs, sans une discussion spéciale, un anhydride, tel que l'acide carbonique, avec un acide proprement dit, attendu que la transformation de l'anhydride en sel ne devient comparable à celle de l'acide proprement dit qu'après la fixation des éléments de l'eau : ce qui constitue une opération chimique de plus.

3° Dans le conflit entre *un acide monobasique et un acide bibasique,* il peut arriver que la formation du *sel acide* réponde au maximum de chaleur dégagée entre les corps séparés de l'eau. C'est alors le sel acide qui prend naissance : d'où résulte, en l'absence de l'eau, un partage exact de la base entre les deux acides, en les supposant employés à équivalents égaux. S'il y a un excès convenable d'acide bibasique, il est clair qu'il devra prendre la totalité de la base. Le phénomène prévu par cette théorie est facile à vérifier par l'observation, lorsque l'on fait agir les chlorures ou les azotates sur l'acide sulfurique.

Opère-t-on en présence de l'eau, le calcul exécuté, soit sur les corps anhydres, soit sur leurs hydrates stables, montre que les effets chimiques doivent demeurer les

mêmes en principe, bien que les effets thermiques apparents puissent être renversés, à cause de l'inégale valeur des chaleurs de dissolution. L'étude expérimentale de la réaction des acides chlorhydrique ou azotique sur les sulfates alcalins confirme pleinement cette théorie.

Mais, dans une circonstance semblable, il faut tenir compte d'une complication nouvelle et inévitable, savoir: l'action décomposante de l'eau sur le sel acide, action qui a été établie par des expériences directes dans un autre Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 433). Elle intervient ici de telle sorte, que le sel acide est en partie décomposé, à peu près comme il le serait s'il existait seul dans la liqueur. La théorie indique, et l'expérience confirme, que le degré de la stabilité du sel acide en présence de l'eau pure règle son intervention dans la réaction des deux acides antagonistes; en d'autres termes, le sel acide n'intervient que dans la proportion précise de ce corps qui peut subsister en présence du dissolvant, proportion connue à l'avance, d'après les observations faites sur le sel acide isolé. Or ces observations montrent que la proportion du sel acide, qui subsiste dans ses dissolutions isolées, change avec la proportion du dissolvant et avec celle de l'acide sulfurique en excès; elle change encore avec la proportion du sulfate neutre en excès, et cela suivant des lois que l'expérience détermine. Si l'on ajoute qu'une portion de l'acide sulfurique produit par cette décomposition agit sur le sel neutre antagoniste, chlorure ou azotate, pour régénérer du sulfate neutre, capable de limiter par sa présence la décomposition du bisulfate, on concevra pourquoi celle-ci ne se reproduit pas indéfiniment, et jusqu'à élimination totale des sulfates alcalins contenus dans la liqueur. D'après ces observations, on comprend que la distribution de la base entre l'acide sulfurique et l'acide azotique, par exemple, doive varier avec la proportion de l'eau et la proportion relative des deux acides. De là résul-

tent une infinité d'équilibres, conséquence d'une même loi générale. En effet, tous ces états peuvent être prévus et calculés d'après la théorie précédente : l'accord continuel entre le calcul et l'expérience en constitue la démonstration.

4° Enfin opposons *deux acides bibasiques :* dans cette réaction deux sels neutres et deux sels acides sont possibles *a priori.* Si l'un des sels neutres, envisagé comme formé en l'absence de l'eau, dégage plus de chaleur qu'aucun autre, il se forme exclusivement, même en présence de ce dissolvant. Tel est sensiblement le cas de l'acide sulfurique opposé à l'acide tartrique, et l'expérience confirme cette déduction.

Mais il arrivera souvent que le maximum thermique répondra à la formation des sels acides : l'équilibre calculé d'après le calcul fait pour les corps anhydres, en admettant cette circonstance, se vérifie en effet pour les acides oxalique et tartrique dissous. Dans le cas des acides sulfurique et oxalique, la théorie indique que l'équilibre doit varier avec les proportions relatives des acides, comme avec la proportion de l'eau, laquelle exerce une certaine décomposition sur le bisulfate et sur le bioxalate : l'expérience confirme pleinement toutes ces prévisions.

On voit par là que le partage d'une base entre deux acides peut être prévu si l'on connaît, d'une part, la réaction des acides et des sels en l'absence de l'eau (laquelle se calcule *a priori,* d'après la chaleur dégagée), et, d'autre part, l'action chimique et physique que l'eau exerce sur chacun des corps réagissants, ces corps étant envisagés séparément. En effet, l'ensemble des résultats de mes expériences conduit à la proposition suivante :

La statique des dissolutions salines est réglée par la chaleur dégagée dans les réactions entre les sels et les acides, isolés du dissolvant, mais pris avec l'état réel

de combinaison chimique définie, sous lequel chacun d'eux séparément existerait au sein du même dissolvant ; les acides et les sels étant comparés d'ailleurs dans des états physiques semblables.

Telle est la conclusion fondamentale du présent Mémoire.

EXPOSÉ SYNTHÉTIQUE DES PRINCIPES D'UNE THÉORIE NOUVELLE DES ONDES LUMINEUSES (1) ;

PAR M. J. BOUSSINESQ.

La théorie de la lumière, que je me suis contenté d'indiquer au § VI de ces *Recherches*, a été développée, comme je l'ai dit, dans plusieurs Mémoires des tomes XIII (1868) et XVII (1872) du *Journal de Mathématiques*. M. de Saint-Venant en a résumé les principes et les résultats, avec une grande clarté, aux nos 23 à 34 de l'Étude, également citée plus haut, *Sur les diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses*. Toutefois, on voudra bien me permettre d'exposer de nouveau ces principes avec quelques développements dont je ne les avais pas encore accompagnés, dans le but de montrer qu'on ne doit pas les accuser « de substituer à l'analyse mécanique des phénomènes une sorte de symbole analytique d'une généralité telle, qu'ils y soient tous compris », mais plutôt que ce symbole, le seul qui ait pu, jusqu'à ce jour, embrasser tous les faits, est la traduction analytique de la manière la plus simple et, *a priori*, la plus vraisemblable dont on puisse se représenter le mouvement

(1) Extrait d'un Mémoire inséré au t. XVIII (1873) du *Journal de Mathématiques* de M. Liouville, et qui a pour titre : *Recherches sur les principes de la Mécanique, sur la constitution moléculaire des corps et sur une nouvelle théorie des gaz parfaits.*

vibratoire lumineux dans les corps transparents. J'espère répondre ainsi à une objection soulevée par M. Sarrau, dans un article récent des *Annales de Chimie et de Physique* [1].

I. Quand, en vue de comprendre la propagation de la lumière dans le vide et les circonstances d'interférence ou de diffraction qu'elle présente, on a admis l'existence, dans tous les espaces intra-stellaires, de l'éther, c'est-à-dire d'un milieu très-divisé et très-peu dense, mais d'une élasticité relativement considérable qui lui permette de propager avec une énorme vitesse des ondes à petites vibrations transversales, il reste encore à expliquer, avec toutes leurs lois si variées, les phénomènes qui concernent la marche de la lumière à l'intérieur des corps transparents ou de part et d'autre de leurs surfaces de séparation. La nécessité d'obtenir, même en pareil cas, des vitesses de propagation sans comparaison plus grandes que celles du son, ne permet pas d'attribuer ces phénomènes à l'élasticité propre de la matière pondérable, et l'on est inévitablement conduit à supposer que c'est l'éther, logé à l'intérieur du corps transparent, qui vibre lorsque des rayons de lumière ou de chaleur rayonnante traversent ce dernier. La facilité que l'éther possède de pénétrer ainsi et même de circuler librement à travers les pores de la matière pondérable s'explique, si l'on admet, d'une part, que celle-ci est composée de molécules laissant entre elles des espaces beaucoup plus grands que celui qu'elles occupent, et, d'autre part, que l'éther, au lieu d'être, lui aussi, condensé en molécules, se trouve incomparablement plus divisé et par suite plus dilaté, ou à l'état d'atomes exerçant entre eux ces actions, les plus énergiques de toutes par unité de masse, qu'on appelle *atomiques* ou *chimiques*,

---

[1] 4e Série, février 1873, t. XXVIII, p. 266 à 273. — *Observations relatives à l'analyse faite par M. de Saint-Venant des diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses.*

mais dont l'intensité n'est sensible qu'à des distances au plus comparables aux dimensions d'une molécule [1]. Et l'on conçoit qu'un tel milieu puisse, plus que tout autre, se comporter comme un corps solide très-élastique, tant qu'on ne lui imprime qu'un mouvement vibratoire d'une amplitude suffisamment petite, tout en devenant un fluide d'une résistance insensible, à cause de sa faible masse, dès que ses limites d'élasticité, très-resserrées, sont dépassées : un fluide incapable, en un mot, de ralentir notablement le moindre mouvement perceptible d'un corps qui le traverse.

II. Les molécules pondérables se trouvant ainsi disséminées dans l'éther, comme le sont, dans l'air ou dans l'eau, les poussières qui y voltigent ou y nagent, ou comme le sont encore, à la surface d'un liquide, un grand nombre de petits corps flottants, il est inévitable que ces molécules se mettent à vibrer dès que l'éther interposé entre en vibration lui-même. Il peut arriver deux cas principaux, comme il a été dit au n° 24 (§ VI) de ces *Recherches :* 1° le mouvement ainsi transmis à la matière pondérable met en jeu, entre les molécules de celle-ci, des forces élastiques qui tendent à le conserver, ou qui suffiraient à elles seules pour le continuer dès qu'il a été produit une fois, et le corps, accomplissant des vibrations d'une amplitude de plus en plus grande, se chauffe ou transforme en *chaleur interne,* qui lui devient propre, la demi-force vive empruntée à l'éther; 2° ou bien, tout au contraire, le mouvement considéré ne fait naître entre les molécules pondérables que des actions discordantes, incapables de le continuer à elles seules, et par suite de l'augmenter avec le concours des impulsions, sans cesse renouvelées, de l'éther

---

[1] La dispersion étant incomparablement plus grande dans les corps que dans le vide, où l'on n'a pu jusqu'à ce jour en constater l'existence, le rayon d'activité des actions moléculaires de l'éther doit même être beaucoup plus petit, vis-à-vis d'une longueur d'onde, que ne le sont les dimensions d'une molécule pondérable.

vibrant. Dans ce second cas, les quantités de mouvement prises, suivant trois axes rectangulaires de coordonnées, par la matière pondérable, ne peuvent grandir d'un instant à l'autre qu'autant que celles de l'éther grandissent elles-mêmes : l'hypothèse la plus naturelle qu'on puisse faire, sur les rapports qu'ont entre elles les premières et les secondes de ces quantités de mouvement, consiste à admettre qu'elles sont du même ordre de grandeur. Mais alors le produit de la densité de l'éther par son déplacement vibratoire parallèle à un axe coordonné est comparable au produit de la densité de la matière pondérable par son déplacement pareil, et il en est par suite de même si l'on remplace, dans ces produits, les déplacements par leurs dérivées premières, prises le long d'un même élément rectiligne quelconque. Or les dérivées ainsi introduites représentent, comme on sait, les déformations éprouvées par chaque espèce de matière, et sont de même ordre de grandeur que les rapports des forces élastiques mises en jeu, dans chaque milieu respectif, à un coefficient d'élasticité correspondant : on peut leur substituer ces rapports sans changer l'ordre de grandeur des produits considérés. Et si l'on observe enfin que le quotient de la densité par un coefficient d'élasticité est comparable, d'après une formule connue d'acoustique, à l'inverse du carré de la vitesse des ondes que peuvent propager, dans chaque milieu en particulier, ses forces élastiques, les produits considérés, qui devront être du même ordre de grandeur pour la matière pondérable et pour l'éther, deviendront les quotients des forces élastiques mises en jeu à travers l'unité de surface d'un élément plan, dans chacune des deux espèces de matière, divisées respectivement par le carré de la vitesse du son pour la matière pondérable et par celui de la vitesse de la lumière pour l'éther. Les forces élastiques développées entre les molécules pondérables d'un corps transparent, à travers un élément plan et pendant que ces molécules vibrent lumineusement, sont donc, en comparai-

son de celles qui se produisent dans l'éther à travers le même élément plan, aussi petites que l'est le carré de la vitesse du son par rapport au carré de celle de la lumière, c'est-à-dire entièrement négligeables.

III. Ainsi les forces élastiques de la matière pondérable n'interviennent pas sensiblement dans les phénomènes lumineux, puisqu'elles y restent tout à fait insensibles vis-à-vis de celles de l'éther, et l'on peut étudier ces phénomènes en supposant les molécules des corps indépendantes les unes des autres, ou soumises, chacune, à la seule action du fluide éthéré environnant. Or, dans la nature, tous les mouvements dépendant de causes périodiques ne tardent pas à devenir périodiques eux-mêmes : il est par suite rationnel d'admettre que chaque molécule, abandonnée à l'impulsion de l'éther qui l'entoure, vibrera bientôt à l'unisson de cet éther, ou de manière à se retrouver dans une même position, chaque fois que l'état du fluide éthéré voisin se retrouvera le même, c'est-à-dire chaque fois que les déplacements u, v, w, suivant trois axes rectangulaires fixes, des divers atomes qui le composent, reprendront leurs valeurs premières. On sait, d'ailleurs, que les déplacements des points d'un milieu très-voisins de celui dont la position d'équilibre a les coordonnées x, y, z sont définis ou déterminés : 1° à une première approximation, si l'on connaît les déplacements u, v, w de ce point (x, y, z) ; 2° à des degrés de plus en plus élevés d'approximation, si l'on connaît en outre les dérivées premières en x, y, z de u, v, w, leurs dérivées secondes, troisièmes, etc. Les déplacements u'_1, v'_1, w'_1 d'une molécule pondérable deviennent donc des fonctions de u, v, w et de leurs dérivées partielles des divers ordres, fonctions qu'on peut supposer linéaires (vu la petitesse excessive des variables) et sans termes constants, comme on le fait toujours en cas pareil, par l'emploi de la série de Taylor, quand on étudie une fonction aux environs d'un point pour lequel elle s'annule, et qu'on n'aperçoit aucune raison de

supposer ses dérivées premières nulles ou discontinues en ce point. Les déplacements moyens u_1, v_1, w_1, suivant les axes, de la matière pondérable contenue à l'intérieur d'un petit volume quelconque s'obtiendront en multipliant la masse de chacune des molécules qui en font partie par son déplacement parallèle à l'axe considéré, et en divisant la somme des produits pareils par la masse totale des molécules; ces déplacements seront donc aussi, à fort peu près, des fonctions linéaires, sans termes constants, des déplacements u, v, w de l'éther, en un point pris à l'intérieur du volume considéré ou tout près, et de leurs dérivées par rapport à x, y, z.

Lorsque le corps transparent n'est pas animé d'une vitesse de translation comparable à celle de la lumière, on peut supposer sensiblement fixes les positions moyennes à partir desquelles se comptent les déplacements de ses molécules, et alors les accélérations moyennes de celles-ci, correspondant au mouvement lumineux, ont pour composantes suivant les trois axes $\frac{d^2u_1}{dt^2}$, $\frac{d^2v_1}{dt^2}$, $\frac{d^2w_1}{dt^2}$. Les produits $-\rho_1\frac{d^2u_1}{dt^2}$, $-\rho_1\frac{d^2v_1}{dt^2}$, $-\rho_1\frac{d^2w_1}{dt^2}$ de ces accélérations par la densité ρ_1, changée de signe, de la matière pondérable, représentent alors, par unité de volume, les inerties, dues au mouvement vibratoire, de la même matière, ou, ce qui revient au même, la réaction totale exercée sur l'unité de volume d'éther par les molécules du corps, puisque celles-ci ne sont soumises à chaque instant qu'aux impulsions du fluide qui les environne. Et les trois équations du mouvement de l'éther, dont ρ désignera la densité, s'obtiendront enfin en égalant sa force motrice par unité de volume et suivant chaque axe, $\rho\frac{d^2u}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2v}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2w}{dt^2}$, à la somme des forces de même sens qui lui sont appliquées et qui se composent, d'abord, d'une action élastique exercée sur l'unité de volume de la particule

considérée d'éther par ses voisines, en deuxième lieu, d'une des trois composantes, $-\rho_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2}$, $-\rho_1 \frac{d^2 v_1}{dt^2}$, $-\rho_1 \frac{d^2 w_1}{dt^2}$, de la réaction de la matière pondérable.

Je ne m'arrêterai pas ici à démontrer les expressions, un peu moins simples, que prennent, dans ces équations, les accélérations vibratoires de la matière pondérable, quand le corps transparent est animé d'un mouvement rapide de translation. Je renverrai le lecteur qui désirerait étudier cette intéressante question au § III de l'*Addition au Mémoire intitulé : « Théorie nouvelle des ondes lumineuses »*. (*Journal de M. Liouville,* fin du tome XIII, 1868.)

IV. On voit que les formules auxquelles j'ai été conduit pour représenter l'action dynamique de la matière pondérable sur l'éther, dans les phénomènes lumineux, résultent d'une série d'hypothèses vraisemblables, dont chacune paraît même presque inévitable. Il est vrai qu'on pourrait aller plus loin et demander comment une résistance ayant cette expression peut être produite par des forces exercées d'atome à atome et dépendant, pour chaque couple de deux atomes, de leur distance *et de celles des atomes voisins*. Malheureusement un calcul de ce genre est au-dessus de la puissance de l'Analyse actuelle, même dans le cas le plus simple que l'on puisse se poser, c'est-à-dire quand il s'agit d'un corps animé d'un mouvement rectiligne et uniforme à travers un fluide en repos. Il y a donc peu de chance qu'on puisse de longtemps l'aborder dans le cas bien plus complexe d'un corps battu par un milieu qui l'entoure et qui est soumis à des mouvements périodiques, comme il arrive, au sein de l'éther, pour chaque molécule pondérable. Cauchy, il est vrai, a essayé d'étudier les vibrations simultanées de deux systèmes de molécules qui se pénètrent mutuellement; mais il admet que la distance de deux points matériels agissant l'un sur l'autre n'y varie, aux diverses

périodes du mouvement, que de quantités très-petites par rapport à sa valeur moyenne : ce qui lui permet de développer les actions moléculaires en séries très-convergentes, suivant les puissances ascendantes des petites parties variables de toutes les distances pareilles. Or une telle hypothèse ne me paraît pas plus permise quand on étudie la réaction exercée sur l'éther vibrant par une molécule d'un corps transparent, que lorsqu'il s'agit de la résistance opposée par l'air au mouvement d'un projectile qui le traverse. Dans un cas autant que dans l'autre, les actions mutuelles doivent être en effet exercées entre la couche superficielle de la molécule ou du projectile et les particules adjacentes du fluide, particules qui se renouvellent sans cesse et dont chacune ne doit être active en un même endroit que pendant un instant très-court. Les distances dont dépendent les actions élémentaires qui constituent, par leur résultante, la force totale à évaluer, ne varient donc pas entre d'étroites limites, de part et d'autre de leurs valeurs moyennes; il serait plus exact de supposer chacune d'elles, au moment où elle intervient, d'abord décroissante de ∞ à sa valeur minimum, et puis croissante de cette valeur à ∞.

L'impossibilité où l'on s'est trouvé jusqu'ici, faute de moyens analytiques assez puissants et faute aussi de données expérimentales suffisantes, d'introduire, dans la plupart des théories physiques, les actions élémentaires exercées d'atome en atome à des distances imperceptibles, n'empêche pas ces théories de satisfaire l'esprit, quand elles sont basées d'ailleurs sur des hypothèses simples et vraisemblables, telles, en un mot, que l'observation même des faits conduit à les poser. C'est ainsi, par exemple, que, dans la théorie analytique de la chaleur, étude de la distribution des températures (supposées assez peu variables) aux divers points d'un corps athermane, on se dispense de calculer les travaux individuels, correspondant aux vibrations calorifiques, des actions moléculaires

exercées à travers un élément plan quelconque, bien que la somme de ces travaux constitue une quantité, appelée *flux de chaleur*, que l'on ne peut se dispenser d'évaluer; mais, s'appuyant simplement sur ce fait que le flux dont il s'agit, fini par unité de surface et dans l'unité de temps, dépend de la distribution des températures dans une très-petite étendue autour de l'élément plan et s'annule quand ces températures deviennent égales, on se contente d'observer qu'il doit être une fonction linéaire, sans terme constant, des trois petites dérivées partielles, par rapport à x, y, z, de la température en un point de l'étendue considérée; car ces dérivées, jointes à la température produite au même point, définissent suffisamment l'état calorifique dans un petit espace tout autour. De même, quand on étudie les frottements intérieurs d'un fluide, c'est-à-dire d'un corps très-facile à déformer, ou qui a une grande aptitude à passer d'un état d'équilibre stable à un autre très-voisin, on évite le calcul des actions individuelles des molécules, en observant que les résistances opposées par le fluide à ses déformations doivent être d'autant plus grandes qu'est plus grand lui-même le nombre des états moléculaires distincts, ou d'équilibre stable, par lesquels il passe dans l'unité de temps, et en égalant par suite ces résistances à des fonctions des dérivées premières en x, y, z des trois composantes de la vitesse au point considéré, dérivées qui y caractérisent la rapidité actuelle des déformations. Ces fonctions peuvent même être supposées linéaires, lorsque les vitesses varient graduellement d'un point à l'autre et sont ainsi peu différentes pour deux points voisins. La théorie de l'élasticité, étude des déformations très-petites qui n'altèrent pas la contexture des corps, mais qui, laissant constamment les mêmes molécules en présence les unes des autres, ne modifient que légèrement leurs rapports, semble se prêter beaucoup plus aux calculs d'actions moléculaires, et, de fait, on les y a souvent employés;

on aurait dû cependant n'en faire usage qu'avec une extrême réserve; car ces calculs ne peuvent guère s'effectuer qu'en négligeant le mouvement vibratoire calorifique, ou en raisonnant comme si toutes les molécules occupaient à chaque instant leurs situations relatives moyennes, ce qui ne me paraît suffisamment exact qu'à des températures voisines du zéro absolu ou tout au moins très-distantes, pour chaque corps solide, de son point de fusion; le mieux est peut-être encore d'observer que les forces élastiques dépendent des petites déformations éprouvées par le corps et doivent en être par suite des fonctions linéaires. On a pareillement recours à un principe spécial très-simple, vraisemblable *a priori* et confirmé par l'expérience, dans toute partie de la Mécanique où l'on traite d'autres mouvements que de ceux d'un système de points matériels situés, dans le vide, à des distances finies les uns des autres : telles sont, par exemple, l'étude de la résistance opposée par un milieu au mouvement d'un projectile, celle du frottement mutuel de deux solides, la *plasticodynamique*, recherche, inaugurée depuis peu, des lois de la déformation, assez lente, mais continue, des corps ductiles, et même la théorie des corps dits *rigides*, et celle des liquides et des gaz dans les circonstances où la fluidité parfaite est approximativement admissible. Toutefois, dans ces derniers cas, la considération directe des actions moléculaires peut servir à expliquer plusieurs faits et, s'il s'agit des gaz, à établir diverses lois de simple proportionnalité, comme on a vu aux §§ VIII et IX de ces *Recherches*; mais chaque formule contient encore, pour le moins, un coefficient dont il faut demander la valeur à l'expérience, et qu'il ne serait pas facile de calculer, alors même que l'expression exacte de l'action de deux molécules se trouverait entièrement connue.

Toutes les branches de la philosophie naturelle, à part la théorie du mouvement des astres assimilés à de simples

points, ont donc été édifiées jusqu'à ce jour sur quelques principes éminemment simples, propres à chacune, au moyen desquels on est dispensé de remonter jusqu'au calcul des actions individuelles des molécules très-voisines, et qui, combinés avec la grande loi de la continuité des fonctions et avec les théorèmes généraux de la conservation des quantités de mouvement, des moments ou des forces vives, suffisent pour établir rationnellement les lois plus ou moins approchées reconnues par les physiciens et bien d'autres encore sur lesquelles l'expérience n'a pas été consultée. On peut regretter sans doute que toutes ces belles lois, au lieu de nous révéler en détail les mystères du monde des atomes, ou infiniment petits de la nature, sur lequel elles semblaient devoir nous éclairer, ne soient que la traduction, sous mille formes différentes, de quelques faits simples, qu'un premier coup d'œil jeté sur le monde rend en quelque sorte évidents, et qui ne concernent que l'action totale de particules matérielles dont chacune contient un nombre immense de molécules; mais, d'un autre côté, le géomètre ne saurait être fâché de voir l'Analyse mathématique lui dérouler les magnifiques conséquences des idées les plus simples et les plus communes. La vue de la richesse de ces idées, dont l'épanouissement constitue une si grande partie de la science humaine, vaut peut-être plus que la connaissance détaillée de toutes les forces individuelles qu'elle néglige pour embrasser leur effet général; car la simplicité, qui seule nous les rend intelligibles et intéressantes, tient probablement à ce que nous observons des effets moyens où les discordances individuelles disparaissent et se neutralisent en vertu de la *loi des grands nombres*. S'il nous était donné, au contraire, de voir les détails, nous serions tentés peut-être, à cause des bornes actuelles de notre esprit, de ne trouver que désordre et incohérence dans le monde des infiniment petits, pareillement à ce qui arrive quand nous nous per-

dons dans la multiplicité des phénomènes que nous offre le monde plus grand placé à notre portée ([1]).

([1]) Il me paraît de même probable qu'en égalant, dans les phénomènes chimiques, toute modification réalisée durant un instant infiniment petit *dt*, et rapportée à l'unité de temps, à une simple fonction linéaire de chacune en particulier des causes, d'une intensité évaluable et modérée, qui interviennent dans sa production, on réussira un jour, sans connaître d'ailleurs les détails intimes des décompositions et des combinaisons, à représenter analytiquement, avec une approximation suffisante, la marche des réactions qui s'effectuent dans des circonstances déterminées; c'est en entrant dans cette voie qu'on peut espérer soumettre aux lois du nombre, dans tous les cas où les chimistes trouveront assez de simplicité pour démêler en effet des lois, l'état dynamique, à chaque instant variable, d'un milieu où la composition des molécules n'a pas encore atteint cet équilibre plus ou moins stable vers lequel elle tend et que l'on a étudié jusqu'ici d'une manière à peu près exclusive.

Il a paru sur ce sujet, au t. XVII des *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, novembre 1872, p. 289 à 371, un Mémoire très-intéressant de M. Georges Lemoine sur la *Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse*, avec applications aux transformations successives : 1° d'un mélange gazeux d'iode et d'hydrogène; 2° d'une masse donnée de carbonate de chaux calcinée en vase clos; 3° d'un mélange de phosphore rouge en poudre et de phosphore ordinaire en vapeur. M. Lemoine essaye d'y rendre compte de phénomènes dans lesquels, à une température maintenue constante, on admet qu'il se produit : 1° grâce à un apport suffisant de chaleur, une décomposition spontanée qui s'effectue, à chaque instant et dans chaque petit élément de volume, indépendamment des circonstances extérieures à cet élément de volume et même des autres phénomènes dont il peut être le théâtre, mais simplement d'après cette loi vraisemblable qu'il y a, durant un instant très-court *dt*, un nombre d'autant plus grand de molécules atteintes par la décomposition qu'il y a plus de molécules susceptibles de l'éprouver, ce qui revient à supposer la vitesse de la décomposition simplement proportionnelle à la densité de la matière qui la subit, ou même, quand celle-ci est solide, comme le carbonate de chaux, et éprouve surtout la décomposition dans ses couches superficielles, sensiblement constante par unité de surface, toutes choses égales d'ailleurs; 2° la combinaison de deux éléments, tous les deux fluides et mêlés, ou l'un fluide et l'autre solide, ayant ses couches superficielles en rapport avec le premier, combinaison dont la vitesse, dans chaque petit volume où elle se produit, est encore supposée indépendante des circonstances extérieures à ce volume et même du phénomène de décomposition qui s'y effectue en même temps, de manière à être simplement proportionnelle au produit des densités des deux éléments, s'ils sont fluides, et, dans le cas contraire, par unité de sur-

V. Quoi qu'il en soit, et pour revenir à notre sujet particulier, la théorie de la lumière n'est pas plus tenue que les autres parties de la Mécanique de déduire dès à présent d'actions d'atome à atome, simples fonctions des distances, toutes les formules dont elle a besoin, et notamment les expressions relatives à la réaction de la matière pondérable sur l'éther, que des considérations simples et naturelles lui indiquent comme les plus invraisemblables. Il suffit, pour que ces expressions soient acceptables, qu'elles se prêtent aisément à l'explication de tous les phénomènes lumineux, et elles le seront surtout tant que des faits importants, comme ceux dont je parlerai à la fin de ces pages, resteront en dehors de toutes les autres théories connues.

Rien ne s'oppose donc à ce qu'on admette pour composantes, suivant les axes, de l'action exercée par la matière pondérable sur l'unité de volume d'éther, les quantités $-\rho_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2}$, $-\rho_1 \frac{d^2 v_1}{dt^2}$, $-\rho_1 \frac{d^2 w_1}{dt^2}$, où ρ_1 désigne la densité de cette matière et u_1, v_1, w_1 ses déplacements, supposés fonctions de l'état de l'éther environnant, c'est-à-dire, ainsi qu'il a été dit, des déplacements u, v, w d'un atome de cet éther et aussi, à des degrés d'approximation de plus

face du solide, au produit de la densité de l'élément fluide par un coefficient dépendant du degré de compacité de l'élément solide, ou, ce qui revient au même quand celui-ci est à l'état de poudre, par unité de volume, au produit de la densité de l'élément fluide par celle de l'élément solide dans le milieu, et par un coefficient, dépendant à la fois du degré de compacité et du degré de division de la poudre considérée, dont les variations d'un instant à l'autre pourront être supposées proportionnelles à la cause qui fera changer ces deux qualités physiques. M. Lemoine s'est borné au cas où deux corps simples, en partie mélangés, en partie combinés, se trouvent seuls actifs, de manière que les effets des deux phénomènes de décomposition et de combinaison dont il s'agit soient inverses et se neutralisent même exactement dans un état limite d'équilibre mobile vers lequel tend le système.

en plus élevés, des dérivées successives de u, v, w en x, y, z. Toutefois, l'état dynamique d'un milieu à un moment donné est caractérisé, comme nous avons vu au § I de ces *Recherches*, non-seulement par les positions relatives actuelles de ses divers points, mais encore par leurs vitesses, et il n'y a pas d'invraisemblance à faire dépendre aussi u_1, v_1, w_1, fonctions de l'état dynamique de l'éther, des vitesses $\frac{du}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$. Des considérations de symétrie rendront, il est vrai, cette introduction des vitesses de l'éther dans les expressions de u_1, v_1, w_1 impossible pour la plupart des corps transparents, et il n'y aura guère que ceux que l'on placera entre les deux pôles d'un aimant puissant qui acquièrent un genre particulier de dissymétrie avec lequel elle soit compatible; mais, dans ce cas, on ne voit pas quel empêchement il pourrait y avoir à l'accepter, si elle permet d'expliquer simplement la rotation du plan de polarisation par le magnétisme, phénomène dont aucune autre théorie exacte (à ma connaissance) n'a pu encore être donnée.

VI. Les expressions linéaires de u_1, v_1, w_1 en fonction de u, v, w, de leurs dérivées en x, y, z, ou aussi, plus généralement, des dérivées de toutes ces quantités par rapport à t, devront être particularisées de forme, dans chaque cas, d'après le genre spécial de symétrie ou de dissymétrie qu'offriront les corps considérés. Elles devront être, en outre, compatibles avec la transparence, ou telles, que des ondes planes puissent se propager sans subir de diminution appréciable. En effet, les corps transparents, parmi ceux qui le sont un peu et qu'on étudie dans l'optique expérimentale, n'ont qu'un pouvoir absorbant tout à fait insensible sous une épaisseur comparable à une longueur d'onde ou à un demi-millième de millimètre environ, épaisseur suffisante pour que la phase de la vibration y reçoive à chaque instant toutes ses valeurs : les

termes qui correspondraient, dans les équations différentielles des mouvements, à l'imperceptible diminution d'intensité provenant de cette cause, ne peuvent qu'être excessivement petits et négligeables, par rapport aux termes principaux qui déterminent les circonstances de phase ou de polarisation des vibrations aux divers points et aux divers instants successifs. Il suffit donc qu'un corps soit translucide, sous une épaisseur de 1 millimètre, par exemple, pour qu'on puisse le supposer parfaitement transparent, en tout ce qui dépend de la propagation des ondes dans de petites étendues à son intérieur, et par conséquent en tout ce qui touche aux questions concernant la vitesse de la lumière, la direction et la polarisation des rayons réfléchis ou réfractés, leur intensité de part et d'autre de la surface de séparation de deux milieux, etc. Dans tous ces cas, les expressions de u_1, v_1, w_1 relatives à un corps donné devront rendre possibles des systèmes d'ondes planes d'intensité constante, ou *non évanescentes*, sans quoi le corps appartiendrait à la catégorie nombreuse des corps opaques, et ne serait pas de ceux que l'on se propose d'étudier.

VII. Il ne suffit pas d'avoir obtenu, en fonction des déplacements u, v, w de l'éther et de leurs dérivées, des expressions de la réaction dynamique exercée en un point de ce milieu par la matière pondérable ; il faut encore, pour être en état d'établir les lois des phénomènes lumineux, connaître la constitution de l'éther à l'intérieur des corps, ou avoir, du moins, certaines données sur son élasticité et sur sa densité. L'analogie montre quelle est, sous ce rapport, l'hypothèse la plus vraisemblable et en même temps la plus simple que l'on puisse faire. Un fluide pondérable contenant, disséminées à son intérieur, un grand nombre de particules solides à l'état de poussière, un liquide dont la surface est parsemée d'une multitude de petits flotteurs de dimensions très-petites par rapport à leurs distances

mutuelles, telles sont les deux images que nous choisissons volontiers, dans la sphère des choses observables, pour nous représenter l'éther à l'intérieur des corps. Ces images conviennent en effet, si les molécules pondérables sont très-petites par rapport aux espaces intermoléculaires environnants, et si, en outre, le rayon d'activité des actions exercées par l'éther ou sur l'éther est tout au plus comparable aux dimensions d'une molécule. Or, dans ces deux cas, la constitution du fluide n'est pas sensiblement modifiée par la présence des particules solides qui y nagent ou y flottent, à l'exception d'une couche extrêmement mince, adhérente à chacune de ces particules, et dont on peut faire abstraction parce qu'elle est négligeable vis-à-vis du reste. On est donc conduit à supposer l'éther des corps sensiblement pareil à l'éther du vide, pour l'élasticité aussi bien que pour la densité, et à n'attribuer ce qu'il y a de particulier dans sa manière de vibrer lumineusement qu'aux résistances produites par l'inertie des masses de matière pondérable interposées, relativement énormes, qu'il est obligé de mouvoir à chaque instant.

Des considérations d'un autre genre permettent d'établir la réalité de cette hypothèse comme un fait à peu près incontestable. Tout le monde admet, quand il s'agit de calculer les quantités de lumière réfléchies et réfractées à la surface de séparation de deux corps transparents, des relations spéciales, que Cauchy a appelées *conditions de continuité,* et qui reviennent à dire que, non-seulement les déplacements u, v, w de l'éther, mais encore leurs dérivées premières suivant la normale à la surface de séparation, ont les mêmes valeurs en deux points voisins pris respectivement à l'intérieur de chacun des deux milieux, autant du moins que l'épaisseur totale des couches superficielles de constitution optique rapidement variable est très-petite vis-à-vis d'une longueur d'onde. Or ces conditions résultent, quand l'élasticité de l'éther est supposée

la même dans les corps que dans le vide, de l'égalité des deux pressions exercées à chaque instant sur les deux faces de la couche mince d'éther qui sépare les deux milieux : elles ne sont, en un mot, comme on peut le voir au § VIII de la *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* ([1]), qu'une application particulière des conditions à la surface employées dans tous les problèmes de Mécanique où il y a des pressions à considérer (sauf de petites perturbations lorsque le phénomène se rattache à la capillarité). Mais il en serait autrement si tous les éthers n'avaient pas la même élasticité, et il y aurait même alors incompatibilité absolue entre l'égalité des pressions dont il vient d'être parlé et les conditions de continuité que l'expérience confirme. Il faut donc attribuer à l'éther d'un corps transparent quelconque la même élasticité et, par suite, la même isotropie qu'à l'éther libre. Et comme on ne conçoit guère un milieu dont l'élasticité resterait invariable, tandis que sa densité pourrait recevoir un grand nombre de valeurs différentes, il est bien permis de regarder la constance de densité de l'éther comme une conséquence naturelle de sa constance d'élasticité.

Enfin la nouvelle théorie explique facilement, jusque dans les circonstances les plus délicates que l'observation ait révélées, la propagation de la lumière à travers les corps animés d'une translation rapide. Une seule hypothèse spéciale, la plus simple qu'il soit possible d'imaginer, et qui résulte d'ailleurs des idées déjà exposées sur la constitution de l'éther et sur celle de la matière pondérable, lui suffit pour cela : cette hypothèse consiste à admettre qu'un corps en mouvement traverse l'éther comme le ferait un filet à mailles très-larges, c'est-à-dire sans l'entraîner sensiblement. Donc l'éther d'un corps ne doit pas différer

---

([1]) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. XIII (1868).

d'une manière appréciable de l'éther libre, ou de ce qu'il devient à l'instant quand le corps l'abandonne et se transporte ailleurs.

VIII. Si l'on désigne par λ, μ et ρ les deux coefficients d'élasticité et la densité de l'éther libre, par θ la dilatation cubique $\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}$ et par Δ_2 l'expression symbolique $\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}$, les trois composantes, suivant les axes, de l'action élastique totale exercée sur l'unité de volume de l'éther d'un corps vaudront donc

$$(\lambda+\mu)\frac{d\theta}{dx}+\mu\Delta_2 u,\quad (\lambda+\mu)\frac{d\theta}{dy}+\mu\Delta_2 v,\quad (\lambda+\mu)\frac{d\theta}{dz}+\mu\Delta_2 w\ (^1),$$

et les équations de mouvement qui régissent les variations de u, v, w d'un instant à l'autre s'obtiendront en égalant les sommes respectives de ces expressions et de celles des réactions suivant les axes $-\rho_1\frac{d^2 u_1}{dt^2}$, $-\rho_1\frac{d^2 v_1}{dt^2}$, $-\rho_1\frac{d^2 w_1}{dt^2}$ de la matière pondérable, aux trois composantes $\rho\frac{d^2 u}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2 v}{dt^2}$, $\rho\frac{d^2 w}{dt^2}$ de la force motrice de l'éther.

A une première approximation, c'est-à-dire en négligeant les pouvoirs dispersif et rotatoire, u_1, v_1, w_1 sont des fonctions linéaires de u, v, w, à coefficients constants si le milieu est homogène. Les lois approchées qui résultent alors des équations, au moins quand on admet l'hypothèse, toujours réalisée, d'une faible biréfringence, sont un peu plus compliquées que celles de Fresnel, comme on peut le voir dans un Mémoire du t. XVII (1872) du *Journal de Mathématiques;* mais elles s'y réduisent, à cela près que la vibration fait généralement un petit angle avec le plan de

---

(1) *Voir* la sixième des *Leçons sur l'élasticité*, de Lamé, § 26, form. 5.

l'onde, chez les cristaux des cinq premiers systèmes, qui ont un axe minéralogique perpendiculaire au plan des autres. Quant aux cristaux transparents du sixième système et aux corps homogènes, également transparents, de la contexture la plus générale qu'on puisse imaginer, ils ne peuvent avoir, comme les précédents, que deux axes optiques, et les rayons lumineux peu inclinés sur le plan de ces axes obéissent encore, sauf erreur négligeable, aux lois de Fresnel; mais il n'en est plus ainsi des rayons notablement inclinés sur le même plan. La constatation, qui est, je crois, encore à faire, de ce résultat du calcul, pourrait fournir le sujet d'une expérience intéressante.

Quelque grand que soit le pouvoir biréfringent, la nouvelle théorie montre que les cristaux des cinq premiers systèmes continuent à se comporter, au point de vue optique, comme s'ils avaient trois plans rectangulaires de symétrie de contexture [1]; mais la surface des ondes n'y est plus en général celle de Fresnel. Elle le devient toutefois, et en toute rigueur, quand on pose $\lambda + 2\mu = 0$, hypothèse revenant à admettre la nullité de la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans l'éther libre; de plus, la vibration, tout en restant, comme le voulait

---

[1] Les considérations qui le démontrent se trouvent à la fin du Mémoire cité, inséré au t. XVII du *Journal de Mathématiques :* elles s'appliqueraient à la question analogue concernant la propagation de la chaleur à l'intérieur des cristaux athermanes [*voir* une *Étude sur les surfaces isothermes et sur les courants de chaleur*, au t. XIV (1869) du même Recueil et un article des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 329, 2 août 1869]; les cristaux du sixième système sont donc, dans la théorie analytique de la chaleur, les seuls non symétriques, les seuls qui ne paraissent pas devoir se comporter comme s'ils avaient trois plans rectangulaires de symétrie de contexture, ou trois axes principaux de conductibilité, suivant l'expression de Duhamel; pour ceux des cinq premiers systèmes, l'ellipsoïde des conductibilités linéaires n'est pas distinct de l'ellipsoïde principal, et la chaleur s'y répand en ligne droite tout autour d'un point chauffé.

Fresnel, perpendiculaire au plan de polarisation, devient alors normale au rayon lumineux ([1]), ainsi que paraît l'exiger un calcul exact de la réflexion cristalline. Cette dernière considération est de nature à prouver que l'on a bien en effet $\lambda + 2\mu = 0$, ou plutôt $\frac{\lambda + 2\mu}{\mu} =$ une quantité peu différente de zéro, relation à laquelle conduit d'ailleurs le calcul des phénomènes de la réflexion vitreuse ordinaire.

Je pense donc qu'il faut supposer nulle la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans l'éther libre : cette hypothèse serait peu acceptable si les actions intérieures de l'éther étaient analogues aux forces, exercées de molécule à molécule, qui constituent l'élasticité de la matière pondérable; mais elle est admissible dès que l'on regarde les actions dont il s'agit comme étant d'une tout autre nature et plutôt analogues aux forces chimiques ou atomiques. Toutefois il ne faudrait pas donner pour preuve de sa réalité la nécessité d'obtenir la surface d'onde de Fresnel ; car tous les cristaux connus sont assez peu biréfringents pour qu'on puisse, avec une exactitude comparable à celle des expériences, leur appliquer les calculs de première approximation dont cette forme d'onde est une conséquence, quelle que soit la valeur de $\lambda + 2\mu$.

IX. Je n'entrerai pas ici dans le détail des explications que contiennent les Mémoires cités. M. Sarrau est d'avis que ces explications sont toujours simples et qu'elles s'étendent à la totalité des phénomènes dont doit rendre compte une théorie mathématique de la lumière. Je me contenterai d'ajouter deux réflexions.

La première est relative à la clairvoyance de Fresnel, qui a bien pu se tromper, mais de manière que ses erreurs

---

([1]) C'est ce que M. Sarrau a reconnu le premier, dans un Mémoire inséré au *Journal de Mathématiques*, t. XIII, p. 37; 1868.

même, ou du moins ce qui paraît tel au point de vue de la théorie actuelle, soient en quelque sorte des pressentiments de la vérité : par exemple, Fresnel a reconnu ([1]) que l'examen des phénomènes de réflexion et de réfraction conduit à admettre l'égale élasticité de tous les éthers, et il a cherché à expliquer leurs différentes manières de se comporter en leur attribuant des densités différentes, dont la plus faible serait celle de l'éther libre. Or cette hypothèse, difficile à accepter quand on la prend dans son sens absolu, à cause de la difficulté d'admettre l'existence d'un corps dont l'élasticité ne soit pas fonction de sa densité, est néanmoins irréprochable dans ses conséquences analytiques, c'est-à-dire dans les équations qui en résultent pour représenter le mouvement lumineux. En effet, si l'on néglige la dispersion et la polarisation rotatoire, et que l'on se borne d'abord à l'étude d'un corps transparent isotrope, l'expression de chacun des déplacements u_1, v_1, w_1 de la matière pondérable se réduit au produit d'une même constante positive A par le déplacement correspondant u, v, w de l'éther ; par suite, l'inertie de la matière pondérable entraînée par l'éther, inertie qui s'ajoute, dans les équations, à celle de ce dernier, produit le même effet mécanique qu'une augmentation $\rho_1 A$ de la densité ρ de l'éther lui-même, et le mouvement vibratoire se propage comme si les molécules pondérables restaient fixes, mais avaient préalablement condensé de l'éther dans leur voisinage, de manière à y porter la densité de ce milieu de ρ à $\rho + \rho_1 A$. Peut-être Fresnel entrevoyait-il que la supposition d'une densité de l'éther plus grande à l'intérieur des corps que dans le vide n'était qu'une manière de tenir compte de la participation de la matière pondérable au mouvement. En

---

([1]) Dans son Mémoire *Sur les modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée,* postérieur au Mémoire *Sur la double réfraction* et où l'illustre physicien a probablement consigné ses idées définitives.

suivant cet ordre d'idées, il aurait pu expliquer aisément la double réfraction, au moins dans les cristaux des cinq premiers systèmes, pour lesquels des considérations de symétrie prouvent l'existence de trois axes de coordonnées rectangulaires permettant de réduire u_1, v_1, w_1 aux formes simples Au, Bv, Cw; alors la densité de l'éther, au lieu d'être fictivement augmentée, par l'inertie de la matière pondérable, de la même quantité dans les trois équations de mouvement, serait portée de ρ à $\rho + \rho_1 A$ dans la première, à $\rho + \rho_1 B$ dans la deuxième, à $\rho + \rho_1 C$ dans la troisième; ces différences, suite naturelle de ce que les molécules intégrantes du corps considéré auraient des formes ne leur permettant pas de se laisser entraîner par l'éther avec la même facilité dans tous les sens, amèneraient les caractères observés qui distinguent la double réfraction de la réfraction simple. Une autre hypothèse de Fresnel, peu explicable dans son sens naturel, consiste à admettre qu'un corps animé d'un mouvement rapide de translation laisse immobile une portion de son éther de même densité que l'éther libre, tout en emportant avec lui le reste. Or une telle hypothèse se conçoit aisément si l'excédant fictif d'éther dont il s'agit ne représente pas autre chose que le corps lui-même, en tant qu'il prend part au mouvement vibratoire. Il est vrai que toutes ces suppositions d'éthers de densités fictives inégales deviennent inutiles, mais elles montrent que la théorie nouvelle, loin d'être en contradiction avec les vraies idées de Fresnel, confirme plutôt les sublimes pressentiments au moyen desquels son génie intuitif devinait les faits, bien au delà de ce qui pouvait être clairement démontré à une époque où la théorie de l'élasticité n'était pas encore constituée.

La seconde réflexion que je désire soumettre au lecteur a pour but de faire remarquer que la théorie nouvelle permet, sans compliquer les formules, de mettre en compte,

dans les calculs, la partie principale de la dispersion, au moins quand le corps est presque isotrope-symétrique (comme le sont tous les corps transparents), et que l'on étudie des radiations simples ne donnant naissance qu'à des déplacements vibratoires pendulaires d'une période déterminée τ. Alors la dérivée seconde, par rapport au temps, d'une fonction linéaire quelconque de ces déplacements ou de leurs dérivées, égale le produit du facteur constant $-\frac{4\pi^2}{\tau^2}$ par la fonction considérée, et il suffit de jeter les yeux sur la formule (6) du Mémoire intitulé *Théorie nouvelle des ondes lumineuses*, pour reconnaître que les principaux des termes auxquels est due la dispersion ont simplement pour effet de diminuer chacun des deux coefficients d'élasticité de l'éther libre, λ et μ, d'une petite quantité proportionnelle à l'inverse de τ^2. Les équations du mouvement restent donc homogènes du second ordre, et l'on peut traiter, par exemple, le problème des intensités des lumières réfléchie et réfractée à la surface de séparation de deux milieux, aussi facilement en tenant compte de l'influence perturbatrice de la dispersion qu'en la négligeant.

X. Tels sont, exposés sans calcul, les principes et quelques résultats de la théorie de la lumière, que je regarde comme corrélative à celle de la chaleur contenue dans les *Recherches* précédentes. Il ne m'appartient pas de la comparer à d'autres théories intéressantes, dont on s'est servi pour expliquer un certain nombre de phénomènes, et dans l'exposition desquelles M. Briot et M. Sarrau notamment ont su déployer toute la puissance de l'Analyse. Ces théories, applicables principalement aux corps cristallisés, sont basées en grande partie sur l'hypothèse, faite par Cauchy, que l'éther vibre seul à l'intérieur de ces corps et s'y trouve périodiquement homogène, c'est-à-dire con-

stitué différemment aux divers points de chaque molécule intégrante du cristal, mais pareillement aux points homologues de toutes les molécules. M. Sarrau surtout a montré, dans son second Mémoire (*Journal de Mathématiques*, t. XIII, 1868), tout le parti qu'on pouvait tirer de cette idée, puisque, en supposant l'élasticité de l'éther constante aux divers points d'un cristal et la densité seule périodiquement variable, il a pu rendre compte, non-seulement de la dispersion et de la polarisation rotatoire à l'intérieur de ces corps, mais encore de la double réfraction, pour laquelle il est conduit à peu près, dans le cas où il existe trois plans rectangulaires de symétrie de contexture et où la biréfringence est faible, aux mêmes formules que moi. Il serait assurément injuste d'exiger des théories dont je parle, qui emploient la méthode de Cauchy pour l'intégration des équations aux dérivées partielles et à coefficients périodiques, la même simplicité que de la précédente; mais on doit leur demander d'expliquer, sans suppositions contradictoires, la totalité ou la presque totalité des phénomènes lumineux; car elles ne seront vraiment acceptables que le jour où l'on aura reconnu qu'elles régissent l'ensemble des faits compris dans leur domaine; or on n'a pas encore obtenu par leur moyen, à ma connaissance du moins :

1° La loi très-simple sur la puissance réfractive et sur le pouvoir rotatoire des mélanges ;

2° L'explication de deux faits consistant, le premier en ce que tous les cristaux, même ceux du sixième système, chez lesquels il n'y a aucun plan de symétrie de contexture, n'ont que deux axes optiques, et le second en ce que les cristaux des cinq premiers systèmes, y compris ceux du cinquième sur lesquels il a été fait des observations précises, obéissent aux lois de Fresnel ou se comportent comme s'ils avaient trois plans rectangulaires de symétrie de contexture;

3° L'explication de la rotation du plan de polarisation par le magnétisme;

4° Celle de la loi de Fresnel sur la vitesse de la lumière dans les corps en mouvement, en y substituant à la période réelle de vibration sa valeur apparente, conformément à ce qu'indiquent des observations de M. Mascart;

5° Les conditions, aux surfaces limites, dites de *continuité*, en tant que conciliables avec l'égalité des pressions exercées de part et d'autre de la surface de séparation de deux milieux; ou, si l'on admet, comme le fait M. Sarrau dans son second Mémoire, l'égale élasticité de tous les éthers (ce qui rend évidentes ces conditions), la démonstration, par quelque analogie plausible, de la possibilité pour un milieu d'avoir une élasticité constante, quelle que soit sa densité;

6° Une explication claire de la dispersion dans le cas le plus simple, qui est celui d'un corps isotrope-symétrique, comme le verre. On conçoit, quand il est question d'un cristal, c'est-à-dire d'un milieu divisé, par hypothèse, en cellules égales et pareillement orientées, que chaque déplacement u, v, w se règle de manière à se composer, aux divers points d'une cellule et à un instant quelconque, non-seulement de sa *valeur moyenne locale*, ou moyenne des valeurs qu'il acquiert dans toute l'étendue de la cellule, mais encore d'une autre partie, à valeur moyenne nulle, qui se reproduise périodiquement d'une cellule à la cellule contiguë, en vertu d'une extension bien naturelle, aux effets de causes périodiques dans l'espace, du principe de Laplace relatif aux effets de causes périodiques dans le temps : alors, si, dans les trois équations de mouvement, dont chaque terme est supposé le produit d'un coefficient périodique par une dérivée de u, v ou w, on substitue à ce coefficient et à la dérivée considérée leurs valeurs moyennes locales augmentées des parties variables, et qu'après avoir développé les résultats on prenne les

moyennes des équations analogues relatives aux divers éléments de volume d'une cellule, les produits des parties variables des coefficients par celles des dérivées des déplacements qui sont affectées de la même périodicité n'en disparaîtront pas généralement; car la solidarité qui lie leurs deux facteurs rend en général ces produits plus souvent positifs que négatifs ou réciproquement. On obtiendra donc, entre les dérivées des parties moyennes des déplacements u, v, w, d'autres équations que celles qu'on aurait eues si l'on avait réduit de prime abord, dans celles du mouvement, les coefficients et les fonctions u, v, w à leurs valeurs moyennes locales. Mais il semble qu'il ne doit plus en être de même *quand le milieu est isotrope*. Dans ce cas, en effet, nulle périodicité régulière n'existe à l'intérieur du milieu, et il est invraisemblable qu'il s'établisse la moindre concordance entre les parties variables, distribuées sans ordre au-dessus et au-dessous des valeurs moyennes locales, soit, d'une part, des coefficients qui entrent dans les équations, soit, d'autre part, des dérivées partielles des déplacements. On ne voit donc pas de raison pour que les produits respectifs de ces parties se trouvent, en moyenne, plutôt positifs que négatifs, et les équations que l'on obtient en prenant les moyennes des équations vraies de mouvement dans tout l'intérieur d'un petit volume ne doivent pas différer de celles qu'on aurait eues si l'on avait substitué simplement dans celles-ci, aux coefficients et à u, v, w, leurs valeurs moyennes locales. Ainsi l'hypothèse de la rapide variabilité des coefficients ne paraît pas conduire, dans le cas d'un corps isotrope, à d'autres conséquences que celle des coefficients constants : s'il en est ainsi, elle n'est pas propre à établir en particulier, comme il le faudrait pour expliquer la dispersion, que les valeurs moyennes locales des déplacements sont régies par des équations aux dérivées partielles du quatrième ordre en x, y, z et à coefficients constants, tandis que les dé-

placements eux-mêmes le seraient par des équations du second ordre à coefficients variables.

Il faut remarquer encore que la méthode même d'intégration, par laquelle on déduit, d'équations linéaires du second ordre en u, v, w et à coefficients périodiques, des équations d'ordre supérieur, à coefficients constants, dans lesquelles il ne reste plus d'autres fonctions que les valeurs moyennes locales de u, v, w, aurait besoin d'être examinée de plus près qu'on ne l'a fait jusqu'ici. Ce procédé constitue peut-être une des belles et des plus hardies conceptions de Cauchy; car, s'il est exact, il réalise la transformation la plus étonnante, ce me semble, qu'ait jamais opérée l'Analyse mathématique; mais certaines difficultés, signalées par M. de Saint-Venant au n° 21 de l'Étude déjà citée, prouvent qu'il serait nécessaire d'établir, avant de l'employer, sa parfaite légitimité. Les géomètres accueilleront donc avec plaisir le Mémoire que M. Sarrau promet de publier prochainement et où il se propose de démontrer tout au moins, ce qui me paraît difficile, que cette méthode ne donne pas des résultats contradictoires, quand on l'applique au calcul des petits mouvements d'un corps isotrope et d'élasticité constante, mais de densité périodiquement variable, suivant qu'on laisse, dans les équations, la densité ρ en coefficient aux accélérations $\frac{d^2u}{dt^2}$, $\frac{d^2v}{dt^2}$, $\frac{d^2w}{dt^2}$, ou suivant qu'on divise préalablement par ρ.

Enfin, même après avoir prouvé, si c'est possible, l'exactitude de la méthode de Cauchy, il serait encore bien à désirer qu'on pût établir les équations différentielles, d'ordre supérieur au second, qui régissent les valeurs moyennes locales de u, v, w, non-seulement dans la supposition d'ondes planes, à laquelle s'est borné jusqu'ici M. Sarrau mais encore pour le cas plus général d'ondes ayant une courbure sensible, qu'il est souvent nécessaire de considérer.

LE PYROGALLOL EN PRÉSENCE DES SELS DE FER;

Par M. E. JACQUEMIN,
Professeur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy.

Dans tous les Ouvrages de Chimie, même les plus récents, les Auteurs assignent à l'acide pyrogallique la propriété de colorer en bleu les sels ferreux.

Gerhardt, dans son III[e] volume de *Chimie organique*, p. 877, dit : « L'addition d'une solution de sulfate ferreux à la solution de l'acide pyrogallique détermine une coloration indigo foncé sans qu'il se forme de précipité; si le sel ferreux contient la moindre trace de sel ferrique, la liqueur se colore bientôt en vert foncé. Avec les sels ferriques, surtout avec le chlorure ferrique, on obtient une coloration rouge sans précipité. »

MM. Pelouze et Fremy, dans la dernière édition de leur *Traité de Chimie générale*, s'expriment dans le même sens : « L'acide pyrogallique, disent-ils, produit, avec les sels de protoxyde de fer, une réaction caractéristique; il ne les précipite pas, comme le font les acides tannique et gallique, mais il les colore en bleu très-intense. Lorsque le sel de fer est au maximum, ou lorsqu'il s'est en partie peroxydé à l'air, les liqueurs prennent une teinte verdâtre. »

Mes expériences sont en contradiction avec les citations que je viens de transcrire.

Pyrogallol et sulfate ferreux. — Le sulfate ferreux préparé dans les laboratoires et, à plus forte raison, le sulfate commercial s'oxydent plus ou moins au contact de l'air, et acquièrent seulement alors, suivant mes observations, la propriété d'être colorés en bleu persistant par le pyrogallol. Toute dissolution de ce sel, franchement colorable en bleu par ce phénol, est également colorée en rouge sang par le

sulfocyanate potassique, qui montre si nettement la présence des sels ferriques.

Si les cristaux de sulfate sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, ils finissent par donner une dissolution qui n'est plus colorée en bleu par l'acide pyrogallique, mais qui manifeste avec lui un trouble blanc, lactescent. Lorsqu'on abandonne cette liqueur au contact de l'air, le trouble disparaît insensiblement pour faire place à la coloration bleue caractéristique, à la suite de l'oxydation d'une partie du fer qui en est résultée.

Il est une remarque faite par moi, dans les essais successifs des eaux de lavage, qui ne manque pas d'intérêt au point de vue de la sensibilité des deux réactifs, c'est que le sulfocyanate potassique, qui décèle des traces à peine appréciables de sel de fer au maximum, ne donne plus sa coloration rouge, alors que l'acide pyrogallique, dans une dissolution pareille, fournit encore une teinte bleue sensible.

Vient-on à ajouter au sulfate ferreux pur quelque peu de sulfate ferrique, l'addition du pyrogallol à ce mélange détermine la coloration bleue dans toute sa pureté, pour faire place à une teinte verdâtre et enfin rouge sous l'influence d'un excès de sel ferrique.

La nécessité bien démontrée d'un mélange de sel ferreux et de sel ferrique pour la production de ce bleu conduit naturellement aux réflexions suivantes, qui méritaient d'être vérifiées par l'expérience.

Pour obtenir les bleus de Turnbuhl et de Prusse, il faut une certaine proportionnalité entre le fer des parties agissantes qui détermine la formation des composés définis Fe^5Cy^{12}, et Fe^7Cy^{18}, correspondant, ainsi que l'a fait remarquer M. Barreswil, à des oxydes de fer intermédiaires Fe^5O^6 et Fe^7O^9. Or le cyanure ferreux est un précipité blanc bleuissant à l'air; de même le produit de la réaction de l'acide pyrogallique sur le sulfate ferreux est un trouble blanc bleuissant à l'air; le cyanure ferrique est un liquide

brun, et le produit de l'action de l'acide pyrogallique sur le sulfate ferrique est un liquide rouge brun. Je me suis demandé, ces rapprochements faits et la nécessité du mélange ferrosoferrique pour la génération du bleu pyrogallique d'ailleurs démontrée plus haut, si le rapport du fer indispensable pour cette génération de bleu ne correspondrait pas, comme pour les bleus de Turnbuhl et de Prusse, à des oxydes Fe^5O^6 ou Fe^7O^9.

Pyrogallol et sel ferrosoferrique. — L'expérience n'a pas prouvé que, dans le cas particulier, le mélange de sel ferreux et de sel ferrique, dans la proportion de trois molécules du premier pour une molécule du second, engendre le bleu caractéristique. Cette couleur ne fait encore qu'apparaître pour passer très-vite au rouge.

J'ai constaté qu'il suffit de la présence de 2 pour 100 de sel ferrique dans un sel ferreux pour que le bleu engendré par le pyrogallol vire au rouge en quelques minutes.

On remarque bientôt dans ces liqueurs rouges un trouble qui s'accroît, et que l'on sépare le lendemain à l'aide du filtre : c'est de la purpurogalline. Le liquide clair a pris la teinte brune des dissolutions de sulfate ferrique des laboratoires ; il continue à se troubler et dépose le second jour un mélange de purpurogalline et de tannomélanate de fer, et, le troisième jour, du tannomélanate seulement.

L'acide tannomélanique résulte d'une oxydation qui se continue par le contact de l'air atmosphérique, car on voit naître à la surface un voile qui se brise et se renouvelle ; on démontre d'ailleurs aisément le fait en emprisonnant le liquide dans une fiole mise en communication par un tube courbe avec une cloche remplie d'air et placée sur la cuve à mercure.

Toutefois, le concours de l'air n'est pas indispensable, puisqu'en ajoutant, après la séparation de la purpurogalline, un excès de sel ferrosoferrique, l'oxydation arrive de suite à son terme, et le liquide qui tient en supension le

tannomélanate est brun et précipite par l'ammoniaque, ainsi que j'en avais déjà fait la remarque dans l'oxydation du pyrogallol par l'acide iodique.

L'action de l'ammoniaque est bien différente, lorsque l'on opère pendant la période d'oxydation lente, après la séparation de la purpurogalline. On obtient en ce cas, par des traces de cet alcali, une coloration foncée bleu noir, qui, par dilution, devient d'un beau bleu pourpré. Il est indispensable, lorsque l'on répète cette réaction, de veiller à la quantité d'ammoniaque étendue que l'on ajoute; car des traces en plus donnent un violet analogue, comme teinte, au violet d'aniline; davantage fournit un violet améthyste; plus encore conduit au rouge.

Si le bleu de purpurogalline est très-fugace, il n'en est pas de même de ce dernier, dont la nuance ne varie pas d'un jour à l'autre, mais qui s'oxyde ensuite pour se convertir en un précipité noir de tannomélanate de fer.

Pyrogallol et perchlorure de fer. — Le chlorure ferrique sirupeux brunit la dissolution concentrée du pyrogallol, et la modifie profondément avec rapidité ; mais lorsque ces corps sont suffisamment étendus d'eau, et qu'on emploie un léger excès de ce phénol, la liqueur, dans ces conditions, passe promptement du bleu au rouge et présente les phénomènes généraux que je viens d'indiquer.

Ainsi, que l'on ajoute de l'ammoniaque, même avant l'apparition de la purpurogalline, et l'on obtiendra nettement, par des additions successives, toutes les nuances de passage du bleu au rouge. Du rouge vif, si différent de la teinte première, on remonte au bleu, en saturant dans la même mesure, par de l'acide acétique : le liquide est alors faiblement acide au papier. Ces réactions sont au moins curieuses, puisque ces dissolutions, qui rougissent par un alcali et qui bleuissent par un acide, présentent l'inverse des réactions de la teinture de tournesol et de celles que j'ai annoncées comme caractérisant l'acide érythrophénique.

Toutefois, un excès d'acide acétique fait disparaître le bleu : le liquide se décolore en partie et prend une teinte verdâtre; mais, en saturant par de l'ammoniaque, on revient au bleu pour descendre ensuite la gamme jusqu'au rouge.

Quelque peu d'acide chlorhydrique ajouté à la couleur ammoniacale fait retourner à la nuance primitive rouge du mélange de sel ferrique et de pyrogallol.

Toujours est-il que, par l'action de l'acide pyrogallique sur un sel ferrique minéral et par l'addition de l'ammoniaque qui augmente le pouvoir colorant de la combinaison, on peut reconnaître des traces de sel ferrique dans un liquide. En effet, une liqueur qui renferme 1 centigramme de perchlorure de fer par litre, soit $0^{gr},00001$ par centimètre cube, bleuit d'une manière fort appréciable par le pyrogallol, puis prend une teinte rougeâtre et enfin se colore par l'ammoniaque très-manifestement en violet plus ou moins rouge. On observe les mêmes phénomènes dans une liqueur titrée contenant 5 milligrammes de chlorure ferrique par litre, ou $0^{gr},000005$ par centimètre cube. En opérant sur 1 centimètre cube, renfermant cette quantité impondérable de fer, la teinte améthyste est encore sensible; mais il me semble difficile de chercher pratiquement au delà de ce degré de sensibilité.

Pyrogallol et cyanure ferrique. — Lorsqu'à la dissolution brune de cyanure ferrique, obtenue par mélange de cyanure rouge et de chlorure ferrique, on ajoute du pyrogallol, il se forme un précipité bleu foncé qui se dissout dans l'eau, quand le cyanure rouge a été employé en léger excès. La teinte du liquide est très-pure et persiste indéfiniment.

On sait, d'une part, que le cyanure ferrique donne du bleu par les agents réducteurs, tels que le chlorure stanneux et même le sulfate ferreux, et que lorsque le cyanure rouge qui a servi à la préparation domine, on obtient des bleus de Turnbuhl solubles, le simple ou le stanné, que j'ai

obtenus autrefois et décrits dans ma thèse pour le doctorat ès sciences (Strasbourg, 1860).

Le bleu produit par le pyrogallol est-il de même nature que le ferricyanure ferrosopotassique, ou bien les éléments du pyrogallol n'en font-ils point partie constituante, comme l'étain dans mon ferricyanure stannoferrosopotassique? Cette dernière hypothèse me paraît, en attendant, parfaitement admissible; car, s'il en était autrement, si les éléments du pyrogallol oxydé étaient restés libres, la couleur rouge, qui suit habituellement l'oxydation de l'acide pyrogallique, en se mélangeant au bleu de Turnbuhl soluble, n'eût pas manqué de donner un violet pourpre.

Voici, d'ailleurs, comment l'ammoniaque se comporte avec ces différents bleus :

L'ammoniaque fournit, avec le bleu de Turnbuhl soluble, ou ferricyanure ferrosopotassique, un violet un peu plus rouge qu'avec le bleu de Prusse soluble, et sa destruction par un excès est un peu plus lente.

Cette même base produit avec le bleu stanneux soluble une réaction que je regardais comme caractéristique à l'époque où je l'obtins : une goutte fait virer au bleu violacé, quelques autres amènent un violet aniline, puis le rouge se prononce de plus en plus, et tout disparaît pour ne laisser que la teinte rouille. Une seule goutte, si le bleu est assez étendu, suffit pour le faire passer lentement par toutes ces phases (Strasbourg, 1860).

Le bleu ferricyanopyrogallique vire au rouge améthyste par l'ammoniaque et reparaît par saturation à l'acide acétique pour rougir de nouveau par l'alcali, et ainsi de suite.

OBSERVATIONS SUR UN MÉMOIRE DE M. E. MARCHAND RELATIF A LA MESURE DE LA FORCE CHIMIQUE CONTENUE DANS LA LUMIÈRE DU SOLEIL;

Par M. Edmond BECQUEREL.

Le numéro de novembre des *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, p. 302 de ce volume) contient un Mémoire de M. E. Marchand, ayant pour titre : *Mesure de la force chimique contenue dans la lumière du Soleil*, dans lequel il expose les détails du procédé dont il fait usage depuis plusieurs années pour étudier l'action chimique produite par certaines parties du rayonnement solaire. La réaction connue à laquelle il a eu recours est la transformation du peroxalate de fer en oxalate de protoxyde avec dégagement d'acide carbonique.

Il est très-intéressant de comparer à différentes heures de la journée, ainsi qu'à différentes époques de l'année, les effets chimiques que la lumière solaire peut produire sur certains corps, et les résultats obtenus dépendent, à chacun des instants des observations, des intensités diverses des parties actives du rayonnement solaire par rapport à la réaction particulière dont il s'agit. A ce point de vue, les observations sont très-utiles à suivre, mais les conséquences que l'auteur déduit de ses recherches ne sauraient être admises, et l'on ne peut dire, comme il le fait dans le dernier paragraphe de sa Note (p. 319), que l'on détermine ainsi « l'intensité de l'énergie déployée par la puissance chimique alliée à la lumière du Soleil ».

En effet, comme je l'ai démontré depuis longtemps [1], chaque substance, chimiquement impressionnable à la lumière, est sensible entre des limites différentes de réfran-

[1] E. Becquerel, *la Lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 79 et suiv.

gibilité ; et, suivant la nature de la réaction étudiée, c'est tantôt la partie violette, tantôt la partie bleue, tantôt la partie rouge qui est principalement active.

Si donc le peroxalate de fer est décomposable dans la partie bleue et violette du spectre, comme la plupart des sels d'argent, et n'éprouve que peu ou point d'effets dans la partie rouge, M. Marchand en conclut que celle-ci n'a pas d'énergie chimique? Or il y a des corps, comme le sous-chlorure d'argent, certains composés cuivreux et des matières organiques, qui sont vivement affectés dans la partie rouge et qui sont à peine impressionnés dans la partie bleue et violette ; si donc on raisonnait d'après les observations faites avec ces substances, on attribuerait à la partie rouge une énergie chimique bien supérieure à celle de la partie violette, contrairement aux conclusions de M. Marchand.

D'un autre côté, comment mesurer l'action due à la lumière au moyen de la quantité de chaleur équivalente à l'action chimique produite, lorsqu'il y a des effets photochimiques qui sont accompagnés, les uns d'un dégagement, les autres d'une absorption de chaleur?

On ne saurait donc, au moyen de chaque méthode d'observations, que déduire des conclusions particulières à chaque réaction chimique que l'on étudie, et les observations ne peuvent donner que des résultats comparatifs des intensités des parties du rayonnement solaire où se produisent chacune de ces réactions ; il n'y a donc pas d'assimilation à faire, quant à présent, entre la mesure de la quantité de peroxalate de fer décomposé pendant un temps donné à la lumière solaire et l'énergie chimique solaire totale, comme les conclusions de l'auteur sembleraient l'indiquer (1).

(1) *Voir* également un Mémoire de M. BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 83.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXX (4e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur la trempe du verre et en particulier sur les larmes bataviques.

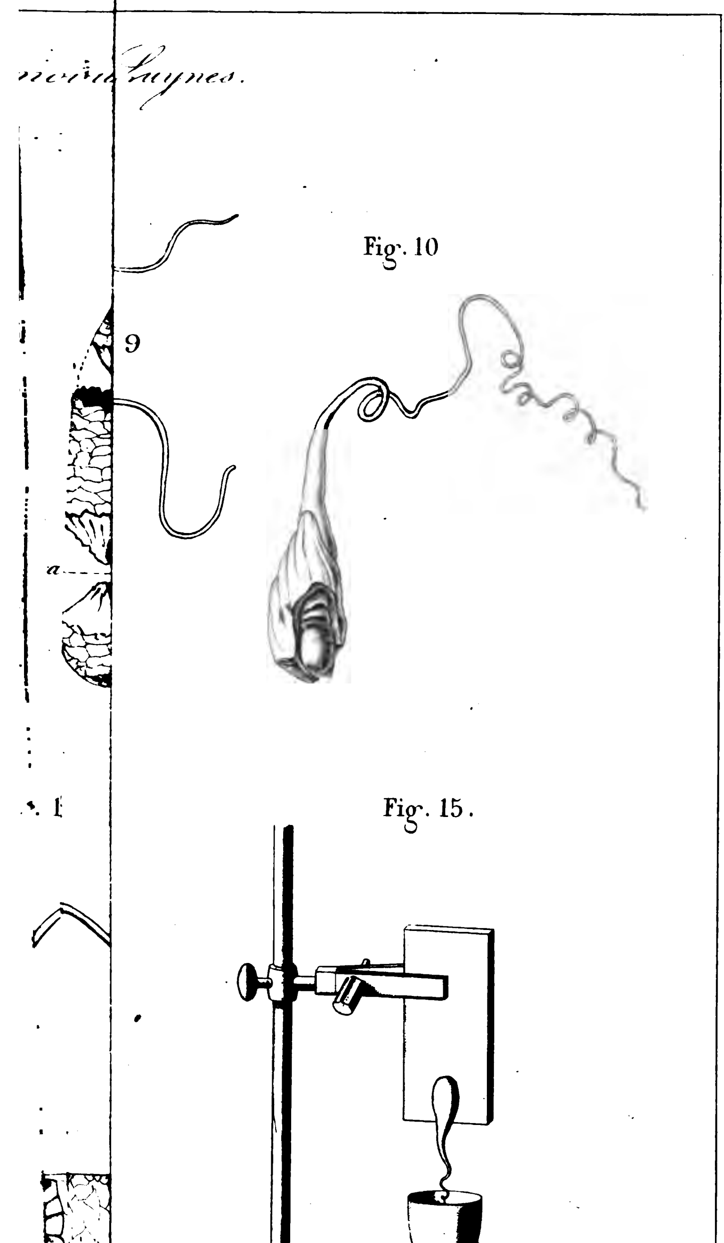
ERRATUM.

(Mois de novembre 1873.)

Page 343, ligne 3, *au lieu de* insuffisante, *lisez* suffisante.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TRENTIÈME ET DERNIER DE LA 4e SÉRIE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.



Dulos, sc.